Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

No. d'ordre 121
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

MENTION: SCIENCES

par

JOHANNES CHRISTIANUS LUDOVICUS DEFIZE
né à Maestricht (Pays-Bas)

Ire Thèse:

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA MISCIBILITÉ MUTUELLE DE LIQUIDES EN SYSTÈMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

(L'EXTRACTION SÉLECTIVE DES HUILES MINÉRALES PAR SO_2 LIQUIDE).

IIme Thèse:

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

19 NOV 1937

Soutenues publiquement le 1937 devant la Commission d'examen:

Jury: MM. E. CORNEC Président
H. WEISS } Examinateurs
G. HUGEL }

AMSTERDAM
D. B. CENTEN'S UITGEVERS-MAATSCHAPPIJ
1937

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

No. d'ordre **121**
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

MENTION: **SCIENCES**

par

JOHANNES CHRISTIANUS LUDOVICUS DEFIZE
né à Maestricht (Pays-Bas)

Ire Thèse:

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA MISCIBILITÉ MUTUELLE DE LIQUIDES EN SYSTÈMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

(L'EXTRACTION SÉLECTIVE DES HUILES MINÉRALES PAR SO_2 LIQUIDE).

IIme Thèse:

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

19 NOV 1937

Soutenues publiquement le 1937 devant la Commission d'examen:

Jury: MM. E. CORNEC Président
H. WEISS, G. HUGEL } Examinateurs

AMSTERDAM
D. B. CENTEN'S UITGEVERS-MAATSCHAPPIJ
1937

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen . . . . . M. A. DANJON, Professeur d'Astronomie

Doyen Honoraire . . . . M. E. BATAILLON

Professeurs Honoraires . MM. E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRÉCHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — E. DE MARGERIE — G. RIBAUD — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT.

Professeurs:

MM.	P. WEISS	Physique générale
	E. ROTHÉ	Physique du Globe
	H. OLLIVIER . . .	Physique générale
	C. HOUARD	Botanique
	E. TERROINE . . .	Physiologie générale
	J. DE LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie
	R. THIRY	Mécanique rationnelle
	G. CERF	Analyse supérieure
	G. DUBOIS.	Géologie et Paléontologie
	P. FLAMENT. . . .	Calcul différentiel et intégral
	E. CORNEC	Chimie générale
	P. DE BEAUCHAMP	Zoologie et anatomie comparé
	L. BOUNOURE . . .	Biologie générale
	R. ROMANN	Chimie minérale et Chimie physique
	G. FOËX	Physique expérimentale
	A. KIRRMANN . . .	Chimie organique
	H. CHERMEZON . .	Botanique
	H. CARTAN	Mathématiques générales
	H. WEISS	Physico-Chimie des Hydrocarbures
	J. LACOSTE	Physique du Globe
	G. HUGEL	Chimie du Pétrole
	P. A. REMY	Zoologie
	R. HOVASSE	Biologie générale
	R. BONNET	Physique et Chimie biologiques

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences:

MM.	CH. STAEHLING . .	Chimie appliquée
	J. MARESQUELLE .	Botanique
	P. SOLEILLET . . .	Physique mathématique
	A. CHRÉTIEN . . .	Chimie minérale
	A. ROUSSEL	Mathématiques générales
	R. HOCART	Minéralogie
	H. FORESTIER . .	Chimie
	L. NÉEL	Physique générale
	A. WEIL	Mathématiques
	N.	Physique du Globe

Secrétaire: M. G. CUVIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

À MA MÈRE

ET

À MA FAMILLE

TÉMOIGNAGE D'AFFECTION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548005_0060

À MONSIEUR HENRI WEISS

PROFESSEUR À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

RESPECTUEUX HOMMAGE

AVANT-PROPOS.

Je désire exprimer à cet endroit toute ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à ma formation scientifique.

Je profite également de cette occasion pour remercier tous ceux avec qui j'ai été en relation et qui ont enrichi mes connaissances. Ceci s'applique non seulement à tous mes maîtres, mais encore à tous ceux avec qui j'ai collaboré.

Je dois de la reconnaissance à la S.A. „De Bataafsche Petroleum Maatschappij" (Royal Dutch Shell) à la Haye, pour la confiance qu'elle n'a cessé d'avoir en moi et pour l'occasion qu'elle m'a offerte de me consacrer, non seulement à l'étude, mais encore d'acquérir une grande expérience comme ingénieur chimiste et de parcourir une brillante carrière à son service, carrière qui aurait pu se poursuivre encore de nombreuses années à la satisfaction des deux parties, si des circonstances de famille ne s'y étaient opposées de ma part.

Je conserverai le meilleur souvenir des nombreuses années que j'ai passées aux laboratoires et aux usines de la Royal Dutch Shell.

Je m'adresse plus particulièrement à vous, M. le Professeur H e n r i W e i s s, avec des sentiments de profonde reconnaissance, pour vous remercier de l'aide dont vous m'avez gratifié lors de la réalisation et l'acceptation de cette thèse et pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Que M.M. les Professeurs E. C o r n e c et G. H u g e l veuillent bien agréer ici l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance qu'ils m'ont témoignée en cette occasion.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA MISCIBILITÉ MUTUELLE DE LIQUIDES EN SYSTÈMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

(L'EXTRACTION SÉLECTIVE DES HUILES MINÉRALES PAR SO_2 LIQUIDE).

PLAN DU TRAVAIL.

I. Introduction 1

II. Partie théorique 3

1. Les bases physico-chimiques de l'extraction de mélanges d'hydrocarbures par l'SO_2 liquide 3
2. Méthode de construction des diagrammes d'extraction 12
3. Le rendement de l'extraction 19
4. Considérations mathématiques concernant la relation entre le rendement de l'extraction et les poids spécifiques de l'huile initiale, du produit raffiné et de l'extrait. 27
5. Bases théoriques du processus d'extraction suivant le système continu du contre-courant 32

III. Partie expérimentale 38

1. Techniques de recherche utilisées pendant le travail 38
2. L'extraction par l'SO_2 liquide de mélanges d'hydrocarbures constituants de pétrole lampant (kérosène) 41
3. L'extraction par l'SO_2 liquide de mélanges d'hydrocarbures constituants d'huile de graissage 69
4. Les systèmes: hydrocarbures non aromatiques—hydrocarbures aromatiques—SO_2 liquide et hydrocarbures non aromatiques—hydrocarbures aromatiques—benzène—SO_2 liquide 79
5. Calculs relatifs au rendement en produit raffiné lors de l'extraction par l'SO_2 liquide et par l'SO_2 liquide—benzène de mélanges d'hydrocarbures constituants d'huile de graissage 130
6. L'extraction par l'SO_2 liquide de mélanges d'hydrocarbures constituants d'essence de pétrole 144

7. Considérations relatives au système: hydrocarbures naphténiques—hydrocarbures aliphatiques—hydrocarbures aromatiques—SO_2 liquide. 165
8. Concentration des hydrocarbures aromatiques dans l'extrait 178

IV. Conclusions et résumé 185

V. Bibliographie 190

I. INTRODUCTION.

Les processus, basés sur l'extraction sélective de liquides, jouent un rôle très important dans beaucoup d'industries, surtout depuis les dernières années.

Dans l'industrie des huiles minérales e.a., l'extraction sélective est devenue un moyen de plus en plus apprécié pour la préparation de produits répondant aux exigences élevées posées par la technique moderne.

En étudiant l'extraction sélective de mélanges liquides on est amené à concevoir une grande analogie entre cette extraction et la distillation fractionnée, analogie pouvant aller jusqu'à l'identité, tandis que la première ne présente aucun des inconvénients qui incombent à la seconde. Cette conception se traduit d'ailleurs également dans la construction des appareils à extraction modernes. Je renvoie à ce sujet à mon travail qui paraîtra sous peu relatif aux procédés d'extraction sélective.

L'un des processus les plus anciens de cette espèce, ayant trouvé une application de plus en plus importante depuis un quart de siècle environ dans l'industrie du pétrole, consiste à traiter les huiles minérales ou les dérivés de cette huile par l'anhydride sulfureux liquide. On extrait de cette manière du mélange d'hydrocarbures les hydrocarbures aromatiques, ce qui permet d'obtenir, en partant d'huiles de qualités très diverses, des produits de qualité supérieure.

Je crois pouvoir me borner ici à renvoyer, pour plus d'informations au chapitre bibliographique.

Le côté chimique et technologique du processus n'avait d'autre base que l'empirisme, surtout au cours des premières années de son application à l'industrie des huiles minérales. Le développement de la chimie physique et plus particulièrement l'étude des équilibres hétérogènes (Loi des Phases), ainsi que les considérations qui s'y rapportent ont permis de porter la méthode de raffinage

en question sur une base scientifique et d'étudier et de développer le processus dans cette voie.

Néanmoins certains problèmes se posent encore fréquemment lors de l'application du procédé.

La cause doit en être cherchée dans la nature, encore trop mal connue, de la composition chimique exacte des matières premières et d'autre part dans l'évolution qui se manifeste surtout depuis la dernière décade dans la construction des machines et plus spécialement des moteurs, amenant des changements notables dans les conditions posées à la majeure partie des produits de l'industrie du pétrole.

Cette évolution peut causer de grands ennuis au raffineur qui doit adapter son produit aux nouvelles exigences, alors qu'il ne dispose le plus souvent que de matières premières de nature déterminée. Elle ouvre au contraire un domaine de recherches, étendu et fructueux, au chimiste intéressé à la recherche scientifique dans l'industrie du pétrole.

Ce que je signale ici pour l'industrie du pétrole en général, est vrai également pour le processus d'extraction sélective en particulier. Les exigences plus sévères posées tant aux carburants qu'aux huiles de graissage à la suite de l'augmentation du rapport de compression et du nombre de tours des moteurs, peuvent, généralement parlant, être satisfaites par l'application du procédé d'extraction à l'anhydride sulfureux liquide ou par toute autre modification du processus d'extraction sélective.

Ayant effectué de nombreuses recherches concernant l'étude de ce domaine, j'ai été conduit à la rédaction de cette thèse à la suite des problèmes intéressants qui se sont posés à ce sujet, dans l'espoir que ces recherches et les considérations théoriques auxquelles elles ont donné lieu, pourront contribuer à approfondir le processus d'extraction en question et à faciliter la résolution de difficultés éventuelles.

J'exprime ici ma grande satisfaction d'avoir obtenu que M. le Professeur H e n r i W e i s s, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Combustibles Liquides, acceptât de devenir le rapporteur de ma thèse et de défendre devant l'Assemblée de la Faculté la proposition de soutenir ma thèse, ce à quoi j'attache une très haute importance.

II. PARTIE THÉORIQUE.

1. Les bases physico-chimiques de l'extraction de mélanges d'hydrocarbures par l'SO_2 liquide.

En étudiant la littérature relative au processus d'extraction en question, on constate que la plupart des publications ont trait à la partie pratique du processus. L'article de F. Fontein[1]) mentionne des résultats de recherches, d'après la théorie des phases, qui ont constitué une base sur laquelle a pu avoir lieu le développement de la partie technologique signalé dans l'Introduction.

Afin d'étudier la miscibilité d'SO_2 liquide et des composants dont les huiles minérales peuvent être censées constituées sous ce rapport, on peut se représenter tout simplement le système SO_2 liq.—huile minérale comme étant un système ternaire, ayant pour composants: SO_2 liq., hydrocarbures aromatiques (A) et hydrocarbures non-aromatiques (NA). Les parties de l'huile minérale, A et NA, considérées comme composants, ne sont évidemment pas des substances unaires, mais des mélanges très compliqués. On ne pourra donc attacher à la notion de „composant" la signification d'un composant vrai, c'est-à-dire d'une substance formant un individu chimique. En tant que concernant une seule propriété, à savoir leur conduite vis-à-vis de l'SO_2 liquide, nous considérerons les groupes A et NA comme composants.

Aussi serait-il plus exact de désigner les composants de la manière suivante:

1) SO_2 liq.
2) groupe de combinaisons, miscibles en toutes proportions avec l'SO_2 liq.
3) groupe de combinaisons à miscibilité limitée avec l'SO_2 liq.

---

[1]) Bibliographie No. 13.

Etant donné que les groupes désignés au 2) sont constitués essentiellement d'hydrocarbures aromatiques (et éventuellement d'oléfines) et ceux désignés au 3) d'hydrocarbures non-aromatiques (généralement d'hydrocarbures aliphatiques et de naphtènes), nous donnerons pour la simplicité les noms de A et NA aux groupes considérés comme composants.

Il faut cependant remarquer qu'il ne suffit pas toujours de considérer l'huile minérale comme étant constituée uniquement de deux „composants", mais qu'il faudrait au moins en admettre trois, notamment A, NA [1]) et les Naphtènes. Ce dernier groupe de combinaisons présente notamment des différences importantes avec les premiers en ce qui concerne:

a) les propriétés indétonantes dans les moteurs et l'aptitude d'emploi comme lubréfiants et

b) la miscibilité avec l'SO_2 liq.

Pour une étude générale et approfondie du mécanisme physico-chimique du processus d'extraction de certaines espèces d'huiles par l'SO_2 liq., il y aura donc lieu de considérer le système SO_2 liq.—huile minérale comme étant au moins un système quaternaire. Nous nous contenterons toutefois, dans l'exposé qui va suivre, de tenir compte d'un système ternaire.

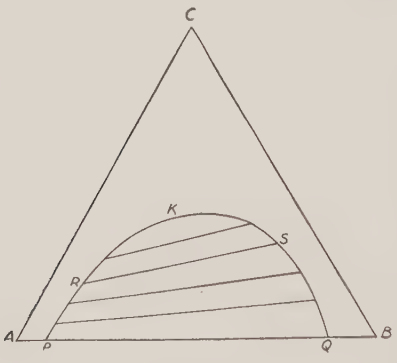

Fig. 1.

L'équilibre de mélanges de trois liquides, dont l'un est miscible en toutes proportions avec les deux autres, tandis que ces derniers ne sont que partiellement miscibles entr'eux, peut être représenté de la manière ordinaire dans un diagramme triangulaire (voir fig. 1).

Soient A, B et C les trois composants, dont C est miscible en toutes proportions, tant avec A qu'avec B, tandis que A et B ne sont que partiellement miscibles entr'eux. On peut représenter alors par la ligne binodale (la courbe de saturation complète) KQ la composition des couches liquides saturées à une température déterminée ou sous une tension de vapeur déterminée. P et Q

[1]) La notation NA indiquerait alors les hydrocarbures aliphatiques.

représentent les deux couches liquides qui se forment en mélangeant A et B; les autres points de la binodale figurent des couches liquides qui contiennent à la fois la substance C à l'état dissous. Les solutions en équilibre entr'elles sont réunies par des lignes de conjugaison, dont quelques-unes sont portées dans la figure, p.e. la ligne RS. La solution critique est indiquée par K; c'est le point pour lequel les deux couches liquides conjuguées deviennent identiques.

Désignons, dans la figure 2, les „aromatiques" par le point A, les „non-aromatiques" par le sommet NA et portons au troisième sommet le composé SO_2. La ligne A—NA comprendra un point O qui indiquera la composition de l'huile minérale. Si on ajoute à un mélange, de composition O, de l'SO_2 liquide, on amène la composition du complexe à se mouvoir suivant la droite O—SO_2. Au moment où la composition du complexe correspond à celle du point C_1, on aura la coexistence de deux phases liquides en équilibre, à savoir les deux couches P et Q. P représente la couche de densité la plus faible, mais riche en huile minérale (couche de produit raffiné) et Q la couche inférieure, riche en SO_2 (couche d'extrait). La ligne PQ est la ligne de conjugaison, passant par le point C_1. Les portions PC_1 et C_1Q ont des longueurs inversément proportionnelles aux quantités des liquides coexistants, qui sont représentés par P et Q et qui prennent naissance par démixtion du complexe instable C_1.

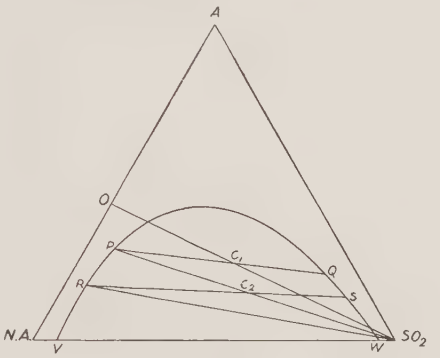

Fig. 2.

Nous nous représentons donc le système comme étant purement ternaire et comparable p.e. au système: eau-alcool-benzène [1]).

---

[1]) Pour la plupart des huiles minérales en présence de l'SO_2 liq. on obtient une aire de démixtion de la forme donnée par les fig. 1 et 2. Des recherches très exactes concernant l'extraction sélective de liquides ont montré l'existence d'une espèce de coude en forme de ∽ dans la courbe binodale, notamment quand on passe de la partie de la courbe correspondant au produit raffiné à celle de l'extrait, c'est-à-dire au point K (qui représente la solution critique là où les deux couches

Les points représentant trois mélanges tels que P, Q et C_1 doivent utojours être situés sur une même ligne droite, tandis que, ainsi que nous l'avons déjà dit, les quantités des mélanges P et Q doivent être inversément proportionnelles aux distances de P et de Q à C_1.

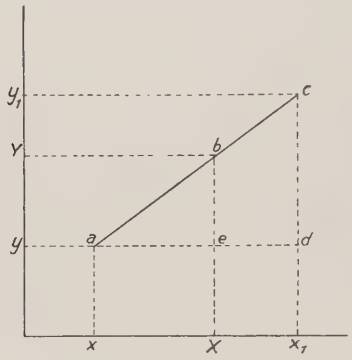

Fig. 3.

La preuve générale en peut être donnée comme suit: Supposons que nous ayons trois composants A, B et C, formant deux mélanges ternaires a et c, et que nous représentions ces derniers par les coordonnées xy et x_1y_1 (voir fig. 3). Soient p et q respectivement les quantités de ces deux mélanges. Dans le mélange a la teneur du composant A sera de x% et la quantité de ce composant $\frac{x}{100} \cdot p$, tandis que $\frac{y}{100} \cdot p$ sera la quantité du composant B dans ce mélange. Dans le mélange c les quantités des composants A et B seront respectivement $\frac{x_1}{100} \cdot q$ et $\frac{y_1}{100} \cdot q$. La teneur du composant A dans le complexe b (obtenu par la réunion des mélanges a et c) est X % et la teneur en B du complexe b est de Y %.

Pour le complexe b, $\frac{X}{100}(p+q)$ sera la quantité du composant A et $\frac{Y}{100}(p+q)$ la quantité du composant B. Il faut que:

$$\frac{X}{100}(p+q) = \frac{x}{100} \cdot p + \frac{x_1}{100} \cdot q \quad \text{et} \quad \frac{Y}{100}(p+q) = \frac{y}{100} \cdot p + \frac{y_1}{100} \cdot q$$

---

liquides conjuguées deviennent identiques). C'est surtout à cet endroit que des changements de tension superficielle jouent un grand rôle. Je n'insisterai pourtant pas sur ce point, étant donné que je traite cette question dans mon livre que j'ai signalé dans l'Introduction relatif à l'extraction sélective de liquides en général et où je m'occupe également des méthodes d'extraction de systèmes pour lesquels il n'intervient qu'une seule phase liquide.

ou

$$pX + qX = px + qx_1 \qquad \text{et } pY + qY = py + qy_1$$
$$p(X - x) = q(x_1 - X) \qquad \text{et } p(Y - y) = q(y_1 - Y)$$

d'où suit:

$$p : q = (x_1 - X) : (X - x)\ (1) \qquad \text{et } p : q = (y_1 - Y) : (Y - y)$$

donc:

$$(x_1 - X) : (X - x) = (y_1 - Y) : (Y - y)$$
$$(x_1 - x) : (y_1 - y) = (X - x) : (Y - y)$$
$$(X - x) : (x_1 - x) = (Y - y) : (y_1 - y)$$

$$X - x - (Y - y) \cdot \frac{x_1 - x}{y_1 - y} = 0$$

$$X - \frac{x_1 - x}{y_1 - y} \cdot Y - (x + \frac{x_1 - x}{y_1 - y} \cdot Y) = 0$$

$$(X - a \,.\, Y - b = o).$$

Nous sommes conduits ainsi à une équation du premier degré, qui représente donc une ligne droite. Il est démontré ainsi que les trois mélanges doivent être situés sur une droite.

Reste encore à démontrer que les quantités sont inversément proportionnelles aux longueurs des portions.

Il résulte de la fig. 3, que:

$$ad : ae = ac : ab$$
$$\text{ou} \quad ed : ae = bc : ab$$
$$\text{donc } (x_1 - X) : (X - x) = bc : ab$$

Nous avons vu que, suivant l'égalité (1):

$$(x_1 - X) : (X - x) = p : q,$$

donc aussi que

$$p : q = bc : ab.$$

Ainsi la preuve en est complètement fournie.

Si nous soustrayons au complexe C_1 (fig. 2) la couche inférieure Q, nous conservons la couche supérieure P. En additionnant cette dernière d'SO_2, nous pouvons obtenir un complexe C_2 par exemple. Celui-ci se séparera de nouveau en deux phases liquides

R et S. On pourra de nouveau éliminer la couche inférieure S de ce complexe et traiter la couche supérieure R à une nouvelle reprise par l'SO_2 liquide.

On pourra répéter de cette manière l'extraction par l'SO_2 et obtenir une couche supérieure (couche de produit raffiné), dont la composition se rapproche de plus en plus du point V. On aboutira finalement à une solution dont la composition correspond pratiquement à celle de V et qui sera donc constituée d'huile minérale exempte d'hydrocarbures aromatiques, saturée d'SO_2. Si on laisse s'évaporer l'SO_2 et que l'on élimine par lavage à l'eau et à la soude les dernières traces d'SO_2, on obtiendra le composant NA exempt d'aromatiques à l'état pur.

On n'obtiendra pas comme tel le composant A pur, étant donné l'emplacement du domaine hétérogène. La solution la plus riche en aromatiques que l'on puisse isoler est celle qui est représentée par le point d'intersection E de la tangente à la courbe binodale, passant par le sommet SO_2, et de la ligne NA—A (voir fig. 4). La composition d'une couche inférieure quelconque (couche d'extrait), obtenue suivant le traitement susindiqué, est située en un point de la branche KTW de la courbe binodale, pour laquelle K représente la solution critique.

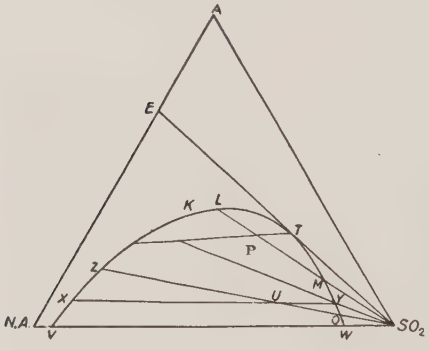

Fig. 4.

Au cas où cette composition répond par hasard à celle du point tangent T, il ne sera pas possible d'obtenir, dans les conditions indiquées, une séparation (démixtion) en deux couches liquides, ni par addition, ni par évaporation d'SO_2, car la ligne SO_2—TE ne fait que toucher alors la région hétérogène, sans la couper.

Si la composition de la couche inférieure est située sur la partie KT de la courbe binodale, correspondant p.e. au point L, l'addition d'SO_2 introduira le complexe dans la région hétérogène et il se séparera une couche supérieure plus légère, tandis que la composition de la couche inférieure se rapproche du point T. Par de nouvelles additions d'SO_2, la composition de la couche liquide

inférieure correspondra à un moment donné au point T; ensuite, toujours par addition d'SO_2, la composition de la couche inférieure s'éloignera de T pour se rapprocher d'M, deuxième point d'intersection de la ligne L—SO_2 et de la courbe binodale. Si on ajoute exactement assez d'SO_2 pour que la composition du complexe réponde à celle du point P, c'est-à-dire un point de la ligne de conjugaison passant par T, on obtiendra ainsi une couche inférieure de composition T; c'est la couche d'extrait pour laquelle, dans les conditions indiquées, le rapport A/NA atteint la valeur la plus élevée.

Si la composition de la couche inférieure est située sur la partie TW de la courbe binodale, p.e. au point M, on pourra aboutir, par évaporation d'SO_2, à la solution T. Au cas où la composition de la couche inférieure correspond à celle du point O de la courbe binodale et notamment de façon telle que la droite SO_2—O—Z ne coupe pas la ligne de conjugaison passant par T, il ne sera pas possible de parvenir immédiatement au point T. On devra opérer comme suit pour y parvenir:

On fait évaporer une partie de l'SO_2 de manière que la composition réponde p.e. au point U; on écarte la couche supérieure X, ce qui fait que l'on conserve une couche inférieure Y, qui elle permet d'obtenir la solution T par évaporation d'SO_2.

Il est donc toujours possible, théoriquement, d'atteindre le point T.

Si on désire reconnaître expérimentalement si on a atteint oui ou non le point T, on pourra prendre comme criterium que la couche inférieure obtenue ne se trouble ni par addition, ni par évaporation d'SO_2, prouvant ainsi qu'il ne se forme pas de nouvelle couche moins dense et par conséquent de démixtion. S'il en est ainsi, on permet au produit raffiné encore formé de se séparer comme couche susjacente et on étudie la couche sousjacente de la même manière, ce qui fournit finalement une solution de composition correspondante à celle du point T. Si on sépare cette couche sousjacente et que l'on en élimine tout l'SO_2, on obtient un mélange d'huile E, qui constitue l'huile la plus riche en hydrocarbures aromatiques que l'on puisse isoler dans les conditions données de température et de pression.

Après avoir extrait de l'huile minérale les liquides représentés par NA et par E, on peut parcourir, à l'aide de l'SO_2 liq. comme

troisième composant, toute la région hétérogène, car le triangle NA—E—SO_2 comprend toute l'aire hétérogène.

Il n'est donc pas nécessaire, pour l'étude expérimentale de l'huile minérale en présence d'SO_2, de préparer un mélange contenant plus d'aromatiques que ne correspond au point E. Il est néanmoins absolument nécessaire de savoir sur quel point de la ligne NA—A est situé le point E; en d'autres termes on doit fixer aussi exactement que possible la composition du point E. Lorsque la composition de ce point est connue, on peut préparer à l'aide des trois liquides NA, E et SO_2 liq., tous les mélanges nécessaires dans toutes les proportions voulues.

Il est clair d'autre part que la conduite des aromatiques et des non-aromatiques vis-à-vis de l'SO_2 liquide ne fournit aucune réponse certaine relative à la composition du point E pour une huile déterminée. Il n'y a en effet aucun moyen pour déterminer la composition d'E en se basant uniquement sur la façon dont se comporte l'SO_2 liq. vis-à-vis des liquides obtenus. Pour pouvoir établir d'une manière approchée la composition en question, on devra donc avoir recours à un autre moyen et s'écarter par nécessité de la voie tracée jusqu'ici et consistant à rapporter les propriétés des „composants" uniquement à leur conduite vis-à-vis de l'SO_2 liquide. On est donc obligé de dévoyer du principe fondamental, ce qui aura pour conséquence de ne permettre la détermination exacte d'E. On ne connaîtra donc E que d'une manière approchée, mais l'approximation atteinte suffit amplement pour la plupart des recherches du domaine technologique.

La détermination de la „teneur en aromatiques" peut être établie au mieux par la méthode d'extraction à l'acide sulfurique à haute concentration, p.e. suivant Krämer et Böttcher[1]).

Pour les fractions de pétrole lampant (kérosène) on ne peut faire usage de la réaction aux formolites[2]) comme criterium de la fin de la sulfonation et il ne pourra certes en être ainsi p.e. pour les pétroles des Indes. C'est pourquoi on doit poursuivre le traitement à l'acide sulfurique jusqu'à ce que la contraction du volume ne soit plus appréciable. Le calcul de la teneur en aromatiques basé sur les poids spécifiques ne fournit pas non plus de résultats

[1]) Voir e.a. Holde, „Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette", 1918, p. 184.

[2]) Réaction de Nastjukoff; voir Holde, p. 153.

satisfaisants. C'est pourquoi on est amené à calculer comme suit la teneur en aromatiques:

% en poids des hydrocarbures aromatiques =

$$100 - 100 \cdot \frac{\text{vol.} \times \text{poids spéc. de la partie non-sulfonable}}{\text{poids de l'huile employée}}.$$

Il y a lieu de signaler ici, surtout en ce qui concerne un indice de brome éventuel et non négligeable des huiles à traiter, que toutes les combinaisons qui sont comptées comme aromatiques d'après cette définition ne sont pas des hydrocarbures aromatiques. C'est ainsi que les oléfines p.e. sont comprises également parmi les aromatiques déterminés ainsi. Comme nous comprenons toutefois sous le nom d'„aromatiques" toutes les combinaisons miscibles en toutes proportions avec l'SO_2 liq. et que cette miscibilité absolue est propre en général aux hydrocarbures non-saturés, ainsi que la faculté d'être absorbés par H_2SO_4, il en résulte que l'on obtient des résultats très bien utilisables en opérant de la manière indiquée ci-dessus. Cela est vrai d'autant plus que les déterminations s'effectuent toujours d'une manière absolument identique.

Pour préparer le matériel servant de point de départ pour l'examen d'une huile déterminée, on extrait des portions de cette huile, p.e. d'un distillat de kérosène, par l'SO_2 liq. On appliquera de préférence le principe du contre-courant, pour économiser SO_2 et élever le plus possible la teneur en aromatiques des couches sousjacentes. C'est d'ailleurs ce qui a lieu aussi *en principe* lors de l'exécution industrielle du procédé d'extraction à l'anhydride sulfureux suivant la méthode d'extraction continue par contre-courant. Pour les essais de laboratoire il sera par conséquent recommandable d'employer chaque fois la couche sousjacente, provenant d'une portion déterminée, pour l'extraction de la portion suivante.

On extrait finalement chaque portion par un traitement à l'aide d'SO_2 pur. Il a été établi qu'il fallait extraire chaque portion en tout cinq fois au moins, pour la plupart des essais d'huiles légères, riches en aromatiques. Les couches susjacentes réunies sont débarrassées d'SO_2 et forment le composant pur des non-aromatiques.

On opère le plus souvent comme suit pour la préparation de la fraction riche en aromatiques:

Admettons que les couches sousjacentes obtenues fournissent à nouveau une couche inférieure par l'addition d'SO_2. La composition répondra ainsi p.e. à celle d'un point L de la courbe binodale, point situé entre K et T (fig. 4). Après séparation et élimination des couches supérieures, on traite de nouveau par l'SO_2 liq., on élimine les couches susjacentes éventuellement formées par ce traitement, et ainsi de suite. Enfin on évapore les couches sousjacentes, on lave les résidus à l'eau, à la soude caustique et de nouveau à l'eau jusqu'à réaction neutre. Ces résidus constituent alors les extraits.

2. Méthode de construction des diagrammes d'extraction.

Avant de nous occuper de la méthode employée pour construire les diagrammes d'extraction et qui permet donc d'établir l'emplacement des lignes binodales et des lignes de conjugaison, nous ferons d'abord une remarque relative à la relation entre le poids spécifique et la „teneur en aromatiques" des fractions de l'huile minérale.

Nous avons déjà indiqué de quelle manière on peut établir le mieux le pourcentage en poids des aromatiques. Il est possible de déduire des données obtenues au cours de ces déterminations, non seulement le poids spécifique des „aromatiques" purs, mais encore celui de tous les mélanges possibles de A et de NA.

Considérons p.e. les données suivantes, provenant de déterminations des aromatiques d'un certain distillat de kérosène et des „composants" NA et E, préparés de la manière indiquée au dépens de ce kérosène:

	NA	kérosène	E
p. sp./15° C	0.7930	0.8407	0.8830
partie non-sulfonable en % en vol.	100	63.0	30.3
donc: part. sulfonable en % en vol.	0	37.0	69.7
p. sp./15° C de la partie non-sulf.	0.7930	0.7980	0.8050
réaction aux formolites de la partie non-sulfonable	faibl. positive	posit.	posit.
teneur en aromatiques calculée en % en poids	0	40.2	72.4

On peut déduire de ces données que le mélange des constituants,

provenant de ce kérosène, ne produit aucune variation de volume, ni contraction, ni dilatation. Il faudra dans ce cas p.e. que les différences en poids spécifique entre les huiles obtenues et celui des mélanges, soient proportionnelles aux différences des teneurs en aromatiques exprimées en % en volume.

On devra donc avoir dans l'exemple en question que:

$$\frac{0.8830 - 0.8407}{0.8407 - 0.7930} = \frac{69.7 - 37.0}{37.0 - 0}$$

ou

$$\frac{0.0423}{0.0477} = \frac{32.7}{37.0}$$

donc

$$0.887 = 0.884.$$

On ne perdra pas de vue, qu'au cours de l'évaporation d'SO_2 il peut y avoir un entraînement de traces d'hydrocarbures aux dépens du produit raffiné et de l'extrait. En tenant compte d'autre part de l'approximation des méthodes de détermination employées, il est évident que la proportionnalité en question existe réellement. Pour de nombreuses déterminations, et par d'autres manières encore, il a été établi qu'il n'y a ni contraction, ni dilatation lorsqu'on mélange la partie raffinée et l'extrait. Si on mélange des quantités pésées d'huile à des quantités pesées d'extrait ou à des quantités pesées d'huile exempte d'aromatiques, on trouve que le poids spécifique du mélange est toujours égal à celui que l'on calcule en partant de celui des constituants. En mélangeant le produit raffiné et l'extrait d'une extraction à l'anhydride sulfureux on régénère sous tous les rapports l'huile primitive.

Il résulte de ce qui précède qu'il y a une relation linéaire entre le poids spécifique et la teneur en aromatiques (en % en vol.) des liquides obtenus par extraction à l'SO_2 liq. d'une espèce d'huile déterminée. On peut déduire par le calcul ou par extrapolation sur un graphique, la valeur du poids spécifique du liquide qui renferme 100% d'aromatiques, donc le poids spécifique des aromatiques purs.

Ce calcul peut avoir lieu comme suit à l'aide des données qui précèdent:

L'élévation de la teneur en aromatiques de 0% en vol. à 69.7% en vol. correspond à une élévation du poids spécifique de 0.7930 à 0.8830, donc à une différence de 0.090. Pour 100% en vol. (=

100% en poids) des aromatiques, l'élévation du poids spécifique atteindra donc $\frac{100}{69.7} \times 0.090 = 0.1291$. Le poids spécifique des aromatiques s'élèvera donc à $0.7930 + 0.1291 = 0.9221$.

Le relation entre le poids spécifique et la teneur en aromatiques en % en poids (a) est donnée par:

$$\text{p. sp.} = \frac{100}{\frac{100 - a}{0.793} + \frac{a}{0.9221}}$$

En calculant d'après cette formule le poids spécifique des divers pourcentages en poids des aromatiques, on obtient les chiffres suivants:

% en poids des aromatiques	poids spécifique/15° C
0	0.7930
10	0.8044
20	0.8158
30	0.8277
40	0.8401
50	0.8525
60	0.8656
70	0.8790
80	0.8928
90	0.9069
100	0.9221

On pourra donc déduire immédiatement d'un diagramme la teneur en aromatiques, tant en % en volume qu'en % en poids, après avoir déterminé le poids spécifique d'un mélange donné. Une pareille représentation graphique n'est évidemment valable que pour l'huile déterminée qui a fait l'objet de l'examen; il va de soi qu'elle ne peut être employée pour une huile quelconque. La teneur en aromatiques de différentes huiles doit toujours être déterminée suivant la méthode d'extraction à l'acide sulfurique. Pour l'essai au laboratoire d'une huile spéciale concernant ses „propriétés d'extraction", on peut cependant tirer profit, avec succès, de la relation linéaire entre le poids spécifique et la teneur en A, ce qui permet encore de réaliser un gain notable de

travail et de temps. On peut se contenter alors d'effectuer l'extraction par H_2SO_4 de deux mélanges d'huiles de teneur différente en A, tels qu'on les obtient par l'extraction de l'huile spéciale en question par l'SO_2 liq. et il suffit alors de déterminer le poids spécifique des autres produits de l'extraction par l'SO_2 liq. de cette huile pour pouvoir en connaître la teneur en A.

En général on peut faire usage de deux méthodes de recherche pour apprendre à connaître la composition des phases liquides qui peuvent coexister, p.e. dans un système binaire; ce sont soit la méthode analytique, soit la méthode synthétique.

Dans la méthode analytique on met les deux phases en équilibre à une certaine température et, après séparation, on les analyse séparément. Cette méthode ne peut donc être employée que si on peut doser l'un des composants, soit par titrimétrie, soit par gravimétrie oubien si l'on peut déduire la composition de l'une ou l'autre propriété physique. Ces conditions font que la méthode analytique ne trouve qu'une application limitée.

Si on dispose de deux composants, qui ne se laissent pas analyser directement, on devra recourir en général à la méthode synthétique (A l e x e j e w-S c h r e i n e m a k e r s), consistant à mettre les deux composants en présence en quantités pondérales connues et à établir ensuite la température (ou les deux températures) à laquelle ces substances fournissent encore exactement un mélange homogène. On trouve de cette manière un point (ou deux points) de la courbe de solubilité. En mélangeant successivement les deux constituants en diverses proportions, on obtient ainsi un nombre arbitraire de points de la courbe de solubilité (saturation).

En appliquant la méthode analytique on trouve directement la composition des deux solutions en équilibre entr'elles. Par l'application de la méthode synthétique, le raisonnement nous apprend quelles sont les solutions en équilibre entr'elles. Ce ne peuvent être évidemment que les solutions qui ont la même température de saturation.

Il peut se faire qu'il y ait une température critique maxima ou minima. À cette température les deux phases deviennent égales entr'elles. La composition de la phase critique ne peut généralement pas être lue directement sur la figure, car très souvent la courbe de solubilité est à peu près parallèle à l'axe des concentra-

tions sur un grand trajet à la température critique. Pour pouvoir établir la composition de la solution critique on doit recourir à l'un ou l'autre artifice. À cet effet on peut joindre les milieux des lignes de conjugaison et extrapoler ceux-ci jusqu'à l'intersection de la courbe de saturation. Cette intersection indique alors la composition de la solution critique.

La détermination des lignes binodales des diagrammes d'extraction a lieu le plus souvent par la méthode synthétique. On commence par préparer, dans ce but, de l'huile minérale un extrait à teneur en A aussi forte que possible et d'autre part, par extraction répétée à l'aide d'SO_2, un produit raffiné à teneur en A la plus petite possible. On détermine, comme il a été dit plus haut, les teneurs en A du produit raffiné et de l'extrait. On a donc obtenu ainsi deux liquides de „composition" connue et c'est en les mélangeant dans des proportions pondérales voulues qu'on réalise une série de mélanges de teneur connue en A. Il est possible ainsi de disposer de mélanges dont la teneur en A varie régulièrement depuis un minimum jusqu'à un maximum.

On détermine alors pour chaque liquide de cette série la courbe de saturation avec l'SO_2 liq., suivant la méthode synthétique telle qu'elle a été indiquée ci-dessus pour les mélanges binaires. À cet effet on réunit des poids connus de chaque liquide avec des poids connus d'SO_2 liq. dans des tubes scellés, après quoi on détermine la température de saturation. On obtient ainsi une série de courbes de saturation que l'on consigne dans un même diagramme. Celui-ci présente alors l'aspect indiqué schématiquement par la figure 5. La courbe 1 est celle du liquide à la plus faible teneur en A, 2 contient un peu plus d'A, etc., de sorte que 10 répond au liquide avec la plus forte teneur en A.

Il est possible à l'aide d'un pareil diagramme de construire pour chaque température la courbe binodale, ce qui a lieu de la manière suivante:

Supposez en effet que nous désirions construire la courbe binodale pour la température T. On porte à cet effet dans un diagramme triangulaire sur le côté NA—A, tous les points qui représentent les compositions des mélanges d'huile examinés (les points de 1 à 10 de la fig. 6) et on joint ces points au sommet SO_2. Sur chacune de ces lignes sont situés tous les mélanges possibles de l'huile en question et d'SO_2 liq. C'est ainsi p.e. que tous les

complexes de la courbe 3 (fig. 5) sont situés sur la ligne 3—SO_2 de la fig. 6. On lit dans la fig. 5 et à la température T la teneur en SO_2 de chaque courbe et on la porte sur la droite correspondante de la fig. 6. Les teneurs en SO_2, indiquées dans la fig. 5 par les points A, B, C, D, etc. sont désignées dans la fig. 6 par les mêmes lettres. C'est ainsi donc que prend naissance la courbe binodale pour la température en question.

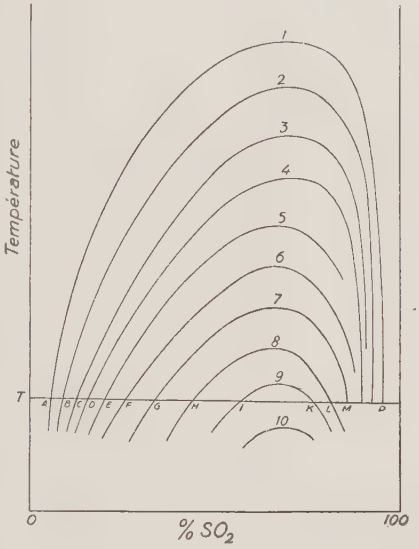

Fig. 5.

Nous devons encore établir l'emplacement des lignes de conjugaison. Nous ne pouvons employer dans ce but la méthode synthétique et devons faire usage ici de la méthode analytique. Cela peut avoir lieu de la manière suivante:

Les deux couches liquides d'un complexe hétérogène de poids connu sont séparées l'une de l'autre et privées d'SO_2 par évaporation. Nous déterminons alors la „composition" (teneur en A) des liquides exempts d'SO_2, ce qui peut avoir lieu par voie du poids spécifique. Pour déduire de là la composition des phases renfermant SO_2, on trace des droites passant par le sommet SO_2 en partant des points trouvés situés sur la ligne A—NA. Les points d'intersection de ces droites et de la courbe binodale représentent alors les compositions des phases conjuguées.

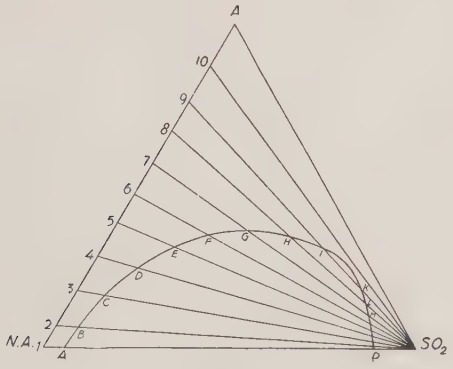

Fig. 6.

On ne peut établir de la manière indiquée que la composition de la couche supérieure (couche de produit raffiné); la composition

de la couche d'extrait peut alors être obtenue grâce à la propriété suivant laquelle la ligne de conjugaison doit passer par le point qui désigne la composition du complexe que l'on a pesé primitivement. Il en résulte que le prolongement de la ligne droite passant par la composition de la couche supérieure et par celle du complexe primitif doit couper la courbe binodale en un point qui doit indiquer la composition de la couche inférieure.

Une remarque encore au sujet de la fig. 5.

Les sommets des courbes qui s'y trouvent ne représentent pas des solutions critiques comme c'est le cas pour les mélanges binaires. Une solution critique pourrait être représentée p.e. par le point F de la fig. 6; or, comme il résulte de la fig. 5 le point F n'est nullement un maximum de la courbe no. 6 et ne se distingue d'aucune manière de tout autre point de cette courbe. Il est par conséquent inexact de parler de température de mélange critique dans le cas des lignes de saturation des mélanges ternaires telles qu'elles sont reproduites dans la fig. 5, lorsqu'on veut désigner par là le sommet de l'une de ces courbes. Nous ne pouvons parler ici que d'une température de mélange supérieure.

La détermination de l'emplacement de la courbe binodale et des lignes de conjugaison ne doit pas toujours s'effectuer, dans les recherches d'extraction des huiles, par la méthode synthétique que nous avons indiquée, surtout s'il n'est pas absolument nécessaire pour la pratique de connaître la teneur en aromatiques du produit raffiné et de l'extrait. La séparation est étudiée fréquemment à l'aide de diagrammes établis sur la base des propriétés physiques du produit raffiné et de l'extrait parmi lesquelles nous mentionnerons le poids spécifique ou l'indice de réfraction spécifique, soit encore sur la base de propriétés importantes pour l'usage, à savoir la tendance à la formation de suie, la viscosité, le H.U.C. (*highest usefull compression ratio*), l'indice d'octane, l'indice de cétène, etc.

Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans la partie expérimentale.

3. Le rendement de l'extraction.

Il va de soi que l'on entendra en général par rendement de l'extraction des huiles minérales, le pourcentage en poids du produit raffiné ou de l'extrait pouvant être obtenu à partir des matières premières employées. Ce rendement dépend évidemment de nombreux facteurs. En faisant abstraction des facteurs qui sont la conséquence de l'appareillage, de la façon de travailler, en un mot de l'efficience de l'installation et de la marche du processus d'extraction, le rendement dépendra dans une haute mesure des exigences que l'on pose au produit raffiné ou/et à l'extrait, mais encore des propriétés de la matière première, e.a. de l'emplacement des courbes binodales du système: huile minérale—SO_2 liq.

En laissant s'établir l'équilibre entre une huile minérale et une certaine proportion d'SO_2 liq., on obtient un produit raffiné et un extrait qui sont conjugués entr'eux dans le diagramme d'équilibre. En appliquant un procédé continu d'extraction suivant le principe du contre-courant, on peut opérer de manière à obtenir autant que possible „l'extrait théorique maximum" (avec la plus forte teneur en aromatiques), tout en réalisant un rendement aussi grand que possible en produit raffiné pur. Le produit raffiné et l'extrait ne seraient pas dans ce cas en équilibre „statique", donc pas en conjugaison dans le diagramme d'équilibre d'un système d'extraction périodique.

Tout dépend évidemment dans une forte mesure des exigences que l'on pose aux produits à obtenir, en d'autres termes du degré suivant lequel le produit raffiné doit être appauvri en aromatiques vis-à-vis de la matière première ou suivant lequel l'extrait devra être enrichi en aromatiques.

Je me propose d'examiner ici de plus près cette question de rendement.

Une industrie sur des bases rationnelles, où le produit raffiné constitue p.e. le produit principal, devra être installée et conduite de manière à produire la quantité maxima de produit raffiné de la composition (et de propriétés) désirée, à partir d'une quantité donnée d'huile minérale. Cette dernière, formée des constituants A et NA, est scindée par le processus d'extraction en deux liquides nouveaux, constitués également de A et de NA. Quoique cette

séparation ait lieu à l'aide d'un troisième composant, nous pouvons cependant considérer la scission comme ayant lieu dans le système binaire A—NA, étant donné que dans l'état initial et dans l'état final nous n'avons affaire qu'à deux composants.

Ce système binaire est représenté dans la fig. 7 à une tempé-

Fig. 7.

rature quelconque. N désigne ici le composant „non-aromatiques" et A le composant „aromatiques". Supposons que l'huile initiale soit représentée par le point O et que l'on désire en isoler la quantité maxima de produit raffiné R. Comme la somme de la quantité de produit raffiné et d'extrait est constante et égale notamment à la quantité de matière première, la quantité maxima de R correspond à la quantité minima d'extrait.

La quantité d'extrait résulte de la fig. 7 d'après la règle bien connue, suivant laquelle, lorsque l'équilibre est établi entre R et E, il sera satisfait à la proportion:

$$\text{quantité E} : \text{quantité R} = \text{RO} : \text{EO}$$

donc

$$\text{quantité E} : \text{quantité d'huile initiale} = \text{RO} : \text{RE}$$

ou

$$\text{quantité E} = \frac{\text{RO}}{\text{RE}} \cdot \text{quantité O} \qquad (1)$$

En admettant que la matière première ait toujours une composition constante et que l'on désire également obtenir un produit raffiné de composition constante, RO sera une constante. Il résulte donc de l'égalité (1), que la quantité d'extrait pouvant être obtenue aux dépens d'une quantité donnée d'huile sera d'autant plus petite, à mesure que RE est plus grand. Il sera donc avantageux pour le rendement en produit raffiné de tâcher de rapprocher autant que possible la composition du point E de celle du point A, en d'autres termes il faudra tâcher de réaliser „l'extrait théorique maximum" pour obtenir le rendement maximum en produit raffiné à partir d'une matière première déterminée.

Cette conclusion est patente et on peut y aboutir par divers raisonnements; elle s'applique d'ailleurs à tout processus d'extraction. Lors de l'exposé du système ternaire NA—A—SO_2 liq., nous avons déjà indiqué de quelle manière on peut parvenir à rapprocher autant que possible E de A.

Admettons à présent qu'il nous soit possible d'obtenir un extrait, dont la composition coïncide avec celle du point A. Nous obtiendrions ainsi, d'après (1), la quantité minima d'extrait et par le fait même la quantité maxima de produit raffiné, donc le rendement maximum de ce dernier.

Pour la quantité d'extrait que l'on pourrait obtenir alors on aurait:

$$\text{quantité E} = \frac{\text{RO}}{\text{RA}} \cdot \text{quantité O} \qquad (2)$$

En calculant, à l'aide de (1) et de (2), les quantités de produit raffiné que l'on obtiendrait dans les deux cas considérés on aurait:

d'après (1):

$$\text{quantité R} = \text{quantité O} - \frac{\text{RO}}{\text{RE}} \cdot \text{quantité O}$$

$$= \left(1 - \frac{\text{RO}}{\text{RE}}\right) \cdot \text{quantité O}$$

d'après (2):

$$\text{quantité R} = \text{quantité O} - \frac{\text{RO}}{\text{RA}} \cdot \text{quantité O}$$

$$= \left(1 - \frac{\text{RO}}{\text{RA}}\right) \cdot \text{quantité O}$$

Si maintenant nous appelons rendement le rapport entre la quantité de produit raffiné qui peut être obtenue pratiquement et la quantité maxima qui pourrait être obtenue dans le cas imaginaire que nous venons d'admettre, ce rendement η serait dans le cas (1):

$$\eta = \frac{1 - \dfrac{\text{RO}}{\text{RE}}}{1 - \dfrac{\text{RO}}{\text{RA}}} = \frac{\dfrac{\text{RE} - \text{RO}}{\text{RE}}}{\dfrac{\text{RA} - \text{RO}}{\text{RA}}}$$

Il résulte de la fig. 7 que RE — RO = OE et que RA — RO=OA, d'où il résulte que:

$$\eta = \frac{\frac{OE}{RE}}{\frac{OA}{RA}} = \frac{OE \times RA}{RE \times OA} \qquad (3)$$

Admettons un instant que la matière première renferme 40% d'aromatiques et que l'on doit préparer à ses dépens un produit raffiné à 10% d'aromatiques, alors que l'essai au laboratoire aurait montré que, pour la matière servant de point de départ, la tangente à la courbe binodale passant par le sommet SO_2 du diagramme en question, coupe la ligne NA—A en un point correspondant à 80% d'aromatiques. Telle est donc la composition du point E.

Dans la fig. 7 on a donc NR = 10, NO = 40 et NE = 80, tandis que

$$OE = NE - NO = 80 - 40 = 40$$
$$RA = NA - NR = 100 - 10 = 90$$
$$RE = NE - NR = 80 - 10 = 70$$
$$OA = NA - NO = 100 - 40 = 60$$

D'après l'égalité (3) le rendement serait:

$$\eta = \frac{OE \times RA}{RE \times OA} = \frac{40 \times 90}{70 \times 60} = 0.857$$

Le rendement devrait donc être 0.857.

De cette manière on pourrait contrôler si le travail a lieu dans l'usine dans les conditions optima.

Il n'est le plus souvent pas possible d'atteindre dans les fabriques le „rendement théorique maximum" (R.T.M.) pour divers motifs, parmi lesquels, pour n'en citer qu'un seul p.e., il faudrait ajouter beaucoup trop d'SO_2 liq. pour la quantité d'huile employée, ce qui diminuerait considérablement la capacité des installations. Il est encore possible que l'on serait obligé d'employer un dosage d'SO_2 par lequel l'extrait „dépasserait" l'extrait théorique maximum, si on voulait donner au produit raffiné les propriétés (composition) désirées.

On a tâché jadis, par le procédé d'extraction périodique, d'éviter l'écueil en question consistant à faire usage d'un dosage trop faible

d'SO_2 (en ce qui concerne l'extrait), en pompant d'abord une certaine quantité d'huile dans les mélangeurs et en remplissant ceux-ci ensuite d'SO_2 liq., puis en laissant s'écouler l'extrait séparé et en ajoutant ensuite de l'SO_2 frais, grâce à quoi la charge d'huile par mélangeur pouvait être augmentée. On voit cependant clairement que ce procédé n'est pas exact, car l'extrait qui a été séparé en premier lieu n'a pu entrer en équilibre qu'avec une dose trop faible d'SO_2 pour pouvoir fournir l'extrait le plus favorable (à teneur en aromatiques la plus élevée). Tout dépendra de l'emplacement de la courbe binodale du système pour qui veut savoir le préjudice causé par une telle méthode inexacte de travail. Le rapport final $\frac{SO_2 \text{ employé}}{\text{charge d'huile}}$ peut avoir été exact, cela n'empêche que l'huile dans son ensemble n'a pas été en équilibre avec ce pourcentage d'SO_2.

Par le procédé plus moderne d'extraction continue suivant le principe du contre-courant — ou du courant transversal — on peut évidemment se rapprocher d'avantage du R.T.M. à l'aide d'un rapport moindre $\frac{SO_2 \text{ liq.}}{\text{huile}}$ que pour le système d'équilibre périodique, mais ici encore la vitesse de traitement exigée par les installations (capacité) pose très souvent une limite sensible à cette approximation. On ne doit pas oublier notamment que, dans le système continu, les petites boules de produit raffiné qui se séparent du côté de l'extrait dans les mélangeurs ou les appareils d'extraction, doivent se mouvoir vers le haut à l'encontre ou perpendiculairement au courant du liquide afin de pouvoir se réunir à l'état de produit raffiné et de ne pas être entraînées par le courant de liquide pour parvenir ainsi dans la couche de l'extrait. C'est pourquoi il est préférable de donner un diamètre plus grand aux appareils d'extraction du côté de l'extrait que du côté du produit raffiné, afin de réduire considérablement la vitesse du courant de liquide dans cette partie de l'appareillage et de s'opposer autant que possible à l'entraînement des gouttelettes de produit raffiné. Divers autres procédés de construction ont été imaginés pour atteindre le même but. Cet „entraînement" est l'une des questions les plus importantes de l'extraction continue.

Et pourtant il n'est pas possible le plus souvent d'obtenir,

même par le procédé continu (à contre-courant), l'extrait théorique maximum, ni donc le R.T.M.

Reprenons dans la fig. 8 le diagramme d'équilibre d'une huile minérale et d'SO_2 liq. Soient O et SO_2 les matériaux formant les points de départ et conduisant après plusieurs traitements aux liquides P et T, où P représente la couche formant l'extrait de composition la plus favorable (teneur la plus élevée en A) et T la couche contenant SO_2 d'où on obtiendra le produit raffiné R, de composition désirée, après élimination d'SO_2. On ne pourra préparer les complexes P et T aux dépens des composants O et SO_2 que si les quantités de O et de SO_2 sont telles que le mélange total est rendu par C, c'est-à-dire par le point d'intersection des deux lignes de jonction.

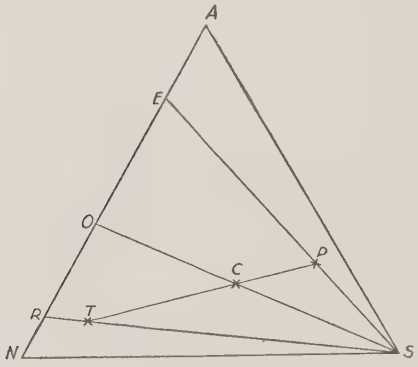

Fig. 8.

Dans la fig. 8 on a évidemment:

$$\text{quantité O} + \text{quantité } SO_2 = \text{quantité P} + \text{quantité T}$$

d'autre part:

$$\text{quantité P} : \text{quantité T} = \text{TC} : \text{CP}$$

et

$$\text{quantité } SO_2 : \text{quantité O} = \text{OC} : \text{CS}$$

$$\text{quantité } SO_2 = \frac{\text{OC}}{\text{CS}} \cdot \text{quantité O}$$

La quantité d'SO_2 par rapport à la quantité d'huile est proportionnelle à $\frac{\text{OC}}{\text{CS}}$ ou à $\frac{\text{OC}}{\text{OS} - \text{OC}}$ et croîtra donc à mesure que la distance OC devient plus grande, c'est-à-dire à mesure que le point C de la ligne OC se rapproche davantage du sommet SO_2. Le rapport $\frac{SO_2 \text{ liq.}}{\text{huile}}$ devenant plus petit, il faudra que le point C se

déplace du côté de O. De cette manière on n'obtiendrait pas la couche inférieure la plus favorable P, mais un extrait s'écartant davantage du point SO_2 et d'où ne prendrait naissance, après évaporation d'SO_2, l'extrait théorique maximum. Le rendement devient donc plus petit dans ce cas. C'est une question à résoudre par la pratique de savoir si un rapport plus faible $\frac{SO_2 \text{ liq.}}{\text{huile}}$ est à préférer à l'inconvénient d'un rendement plus restreint, et, s'il en est ainsi de savoir jusqu'où on peut réduire ce rapport. De nombreux facteurs peuvent l'emporter, parmi lesquels je citerai: la valeur du produit raffiné et de l'extrait, le prix de l'SO_2, l'importance des pertes d'SO_2 dans les installations en question, le coût de la distillation pour la récupération de l'SO_2, le coût de la compression et du travail de réfrigération, la capacité désirée des installations, etc.

Il y a lieu encore de remarquer, qu'une réduction pas trop importante du dosage de l'SO_2 ne modifie pas sensiblement la composition de l'extrait, ce que l'on peut montrer aisément à l'aide d'un diagramme. C'est la conséquence notamment de l'emplacement de la courbe binodale de la plupart des équilibres étudiés jusqu'à présent pour les systèmes en question.

L'emplacement de la courbe binodale dépend dans une forte mesure de la température. La région hétérogène s'étend notablement par abaissement de la température et se réduit considérablement par l'élévation de celle-ci. Il est clair qu'il sera donc possible d'obtenir un extrait théorique maximum plus élevé et par conséquent un R.T.M. plus considérable en abaissant encore la température. Cela est quelquefois réalisé dans la pratique, quoique ce soit l'exception. La question qui se pose est de savoir si l'avantage d'obtenir un rendement plus élevé ou un extrait plus riche en A l'emporte sur le surcroît de frais, résultant du travail de réfrigération, provoqué éventuellement par un autre réfrigérant que l'SO_2 lui-même. Pour le choix de la température d'autres facteurs peuvent jouer un grand rôle, à savoir la séparation possible de phases solides.

Au cas où on reste à gauche (sur le diagramme) de l'extrait théorique maximum, par suite du rapport utilisé d' $\frac{SO_2}{\text{huile}}$, on peut se demander si la combinaison des deux pourrait présenter des

avantages, c'est-à-dire l'action d'opérer à plus basse température combinée à la diminution d'SO_2. On n'obtiendrait pas, il est vrai, de cette manière l'extrait théorique maximum répondant à cette température plus basse, mais néanmoins un extrait plus favorable que celui qu'on aurait obtenu à température plus élevée avec plus d'SO_2.

Il est clair que la réponse à cette question dépend encore de nombreux facteurs. Ce qui s'y ajoute c'est que s'il est désirable de préparer un extrait se rapprochant davantage de la composition A, on peut y parvenir dans bien des cas en faisant usage de solvants auxiliaires ou d'autres artifices. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette question dans la partie expérimentale.

Ce que nous venons de dire du rendement montre que la question ne manque pas d'à côtés, ce que le processus d'extraction à l'SO_2 liq. a d'ailleurs en commun avec tous les procédés d'extraction analogues.

Dans la pratique on mesure les quantités de produit raffiné et d'extrait qui sont obtenues finalement à partir d'une certaine quantité de matière première et les rendements en produit raffiné et en extrait sont exprimés en pourcents de la matière première.

Comme nous l'avons déjà signalé, on obtient, par le mélange du produit raffiné et de l'extrait d'une extraction, une huile répondant à tous les égards à l'huile primitive, sans qu'il n'y ait ni contraction, ni dilatation. Le rendement peut donc être calculé également à l'aide des poids spécifiques du produit ayant servi de point de départ et des produits raffinés et des extraits qui en proviennent.

En nommant les poids spécifiques des trois huiles, respectivement S_O, S_R et S_E, on a:

$$\text{rendement (en \% en poids)} = 100 \cdot \frac{S_E - S_O}{S_E - S_R} \cdot \frac{S_R}{S_O}.$$

L'huile à employer est soumise alors au laboratoire à diverses extractions (à l'aide de doses croissantes d'SO_2) d'après le système d'équilibre, et on établit ensuite le poids spécifique de l'extrait maximum que l'on puisse atteindre. En substituant ce poids spécifique et ceux de l'huile primitive et du produit raffiné obtenu dans l'usine, dans la formule précédente, on peut déterminer le rendement théorique maximum de l'huile en question. On dispose

ainsi d'un moyen adéquat pour contrôler le rendement du processus de raffinage mis en pratique, et pour rechercher et éliminer les perturbations qui auraient pu se présenter dans l'usine.

4. Considérations mathématiques concernant la relation entre le rendement de l'extraction et les poids spécifiques de l'huile initiale, du produit raffiné et de l'extrait.

En nommant O le poids spécifique d'une huile à extraire et respectivement R et E les poids spécifiques du produit raffiné et de l'extrait qui en proviennent, on obtient l'expression suivante, établie dans la section précédente, pour le rendement en % en poids du produit raffiné:

$$X = \frac{E - O}{E - R} \cdot \frac{R}{O} \cdot 100.$$

Il vaut la peine d'examiner de plus près cette relation entre le rendement et les poids spécifiques.

Admettons p.e. que $O = 0.862$, $R = 0.818$ et $E = 0.910$ et substituons ces valeurs deux à deux dans la formule du rendement; cela nous conduit aux trois égalités suivantes:

$OX + 889\ O - 809 = 0$ (relation entree O et X pour $R = 0.818$ et $E = 0.910$)

$RX - 0.91\ X + 5.57\ R = 0$ (relation entre R et X pour $O = 0.862$ et $E = 0.910$)

$EX - 94.9\ E - 0.818\ X + 81.8 = 0$ (relation entre E et X pour $O = 0.862$ et $R = 0.818$).

Ces trois équations sont du second degré, les termes au carré faisant défaut. Représentées graphiquement, ces équations sont, par ce fait, des hyperboles équilatères avec asymptotes parallèles aux axes de coordination.

Ces hyperboles sont représentées dans les figures 9, 10 et 11 (seulement la branche qui est essentielle dans ce cas), tandis que certains points sont mentionnés (points d'intersection avec les axes, points terminaux, etc.).

Il nous est possible maintenant, à l'aide de ces dessins, de voir dans quelle mesure une variation de O, R ou E affecte le rendement, puisque cette variation est déterminée par l'angle que fait la tangente en un point quelconque avec l'horizontale.

La tangente de cet angle se trouve par différentiation des équations mentionnées ci-dessus, par rapport à O, R et E; d'où les relations suivantes:

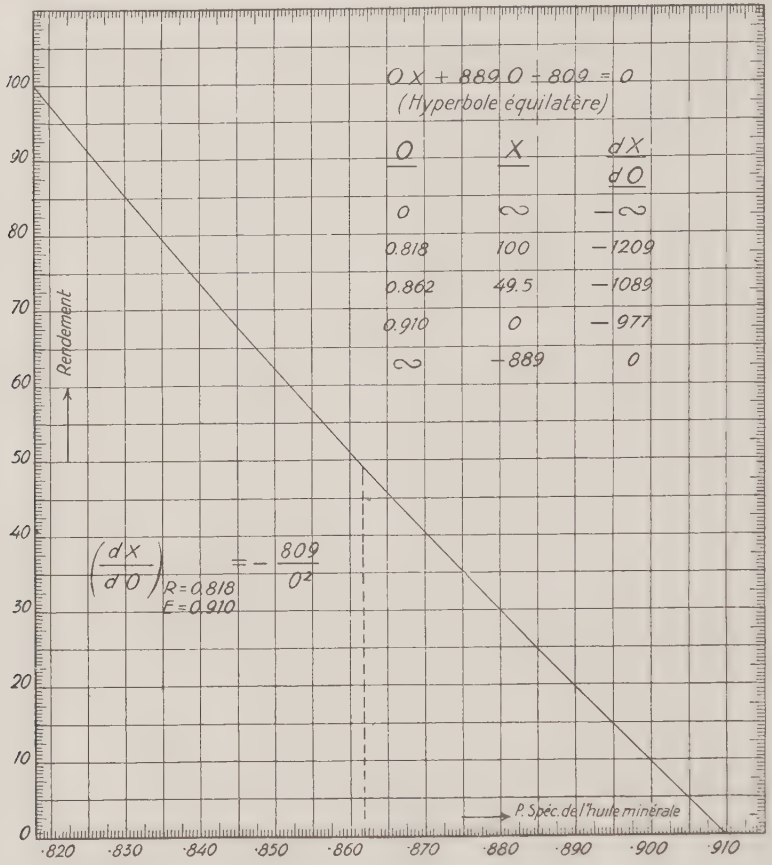

Fig. 9. Relation entre le p. sp. de l'huile minérale et le rendement en produit raffiné —0.818 lors de l'extraction par l'SO_2 liq. jusqu'un extrait —0.910.

$$\left(\frac{dX}{dO}\right)_{\substack{R=0.818\\E=0.910}} = -\frac{809}{O^2}.$$

$$\left(\frac{dX}{dR}\right)_{\substack{O=0.862\\E=0.910}} = \frac{5.067}{(0.910 - R)^2}.$$

$$\left(\frac{dX}{dE}\right)_{\substack{O=0.862\\R=0.818}} = \frac{4.175}{(E - 0.818)^2}.$$

Ainsi, si nous voulons savoir comment une augmentation du poids spécifique de 1 point affecte le rendement, nous substituerons 0.001 à dO, dR ou dE dans ces dernières équations.

Dans la pratique, en opérant en partant d'un produit initial donné, pour obtenir un produit raffiné de nature définie, O et R

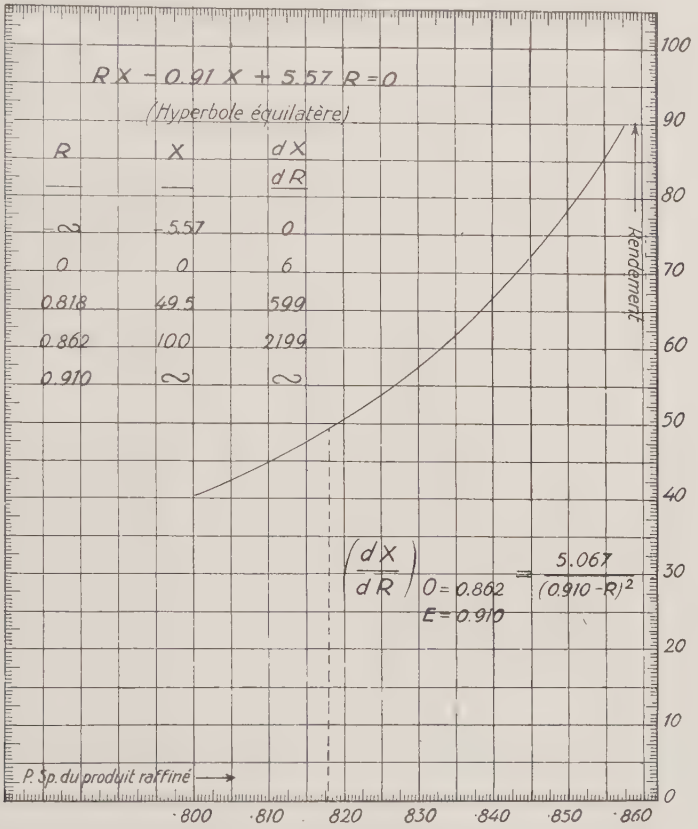

Fig. 10. Relation entre le p. sp. du produit raffiné et le rendement de l'extraction par l'SO_2 liq. d'huile minérale —0.862 jusqu'un extrait —0.910.

sont approximativement constants, tandis que la valeur de E change; aussi la dernière équation est-elle la plus importante pour l'industrie de l'extraction par l'SO_2. Pour un poids spécifique de l'extrait de 0.910, l'augmentation du rendement est de 0.493 pour une augmentation de poids spécifique de 0.001. Pour des extraits plus lourds cette augmentation devient plus petite et elle

devient plus grande pour des extraits plus légers (voir fig. 11).

Il résulte aussi de ce qui précède que le poids spécifique de *l'extrait* mérite toute l'attention, puisque, dans la région où le traitement est souvent appliqué, chaque point élève le rendement de 0.5% environ.

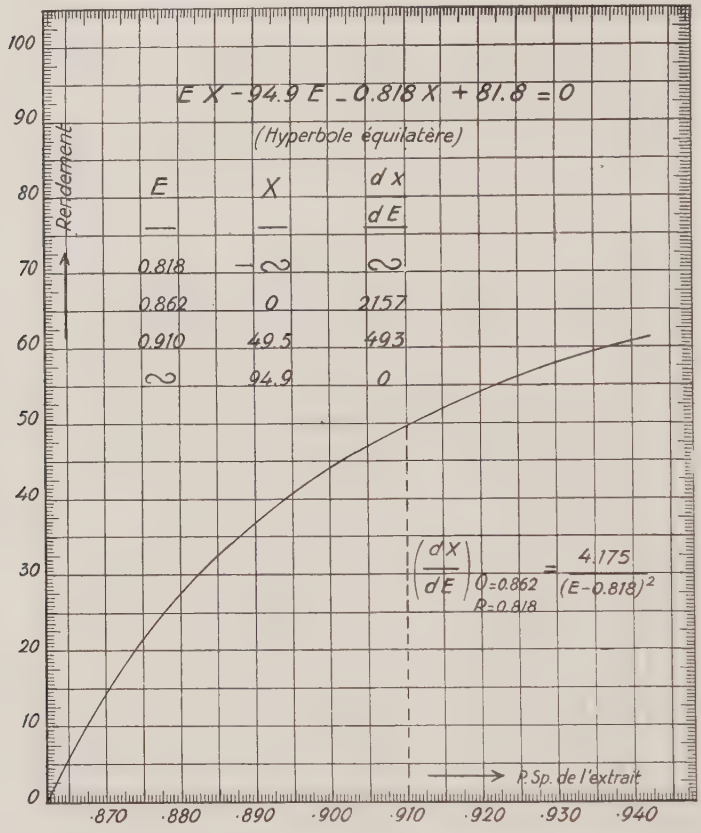

Fig. 11. Relation entre le p. sp. de l'extrait et le rendement en produit raffiné —0.818 lors de l'extraction par l'SO_2 liq. d'huile minérale —0.862.

Reportons-nous une fois de plus à la formule:

$$X = \frac{E - O}{E - R} \cdot \frac{R}{O} \cdot 100.$$

Afin d'éviter les longs calculs pour qui est amené à l'employer fréquemment, nous avons essayé de la représenter graphiquement.

Cela est possible de la manière suivante:

En divisant le numérateur et le dénominateur par OR, on obtient:

$$X = \frac{\frac{E}{O} - 1}{\frac{E}{R} - 1} \cdot 100.$$

En faisant abstraction du terme —1, le numérateur et le dénominateur sont de la forme

$$l = \frac{m}{n},$$

ce qui signifie qu'il y a une relation linéaire entre l, m et n.

En désignant respectivement le numérateur et le dénominateur par p et q, $X = \frac{p}{q} \cdot 100$, de sorte qu'il y a aussi une relation linéaire entre les logarithmes de X, p et q.

Cette relation linéaire est utilisée comme suit dans la fig. 12 pour déterminer l quand sont donnés m et n, suivant l'équation $l = \frac{m}{n}$.

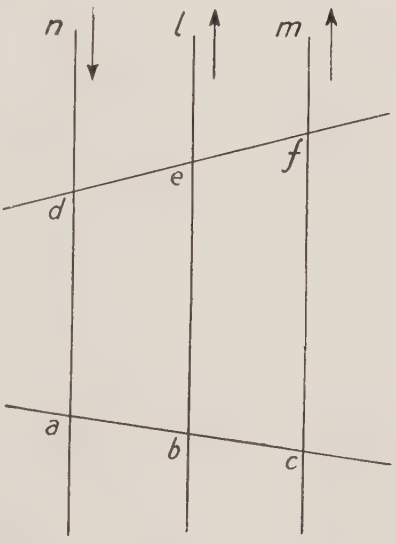

Fig. 12.

m et n sont portés comme logarithmes à la même échelle, dans des directions opposées sur deux axes parallèles; un troisième axe (l'axe l) est porté parallèlement aux deux premiers et à égale distance des deux. En traçant à présent une ligne arbitraire abc et en choisissant la valeur de $l = b$, de telle manière que $b = \frac{c}{a}$ (donc $\log b = \log c - \log a$), la relation $e = \frac{f}{d}$ est applicable à n'importe quelle ligne d'intersection, si l est porté comme loga-

rithme sur le troisième axe dans la même direction que *m*, mais à l'échelle moitié avec *b* comme point de départ.

En fait cela signifie, au point de vue géométrique, que, dans le trapézoïde *acfd*, la ligne *be* (ligne joignant les milieux des côtés non parallèles) est égale à la moitié de la somme des côtés parallèles *ad* et *cf*.

Ce principe a été appliqué dans le nomogramme de la fig. 13.

Les poids spécifiques de l'huile minérale et de l'extrait sont portés de manière logarithmique sur deux axes parallèles O et E, en directions opposées, mais à la même échelle. Pour éviter les décimales toutes les valeurs ont été multipliées par 10^3. D'après ce qui précède la valeur de $\frac{E \cdot 10^3}{O \cdot 10^3} = \frac{E}{O}$ peut être lue sur l'axe *p*, valeur qui dans ce cas a été invariablement réduite d'une unité et multipliée ensuite par 10^4, encore pour éviter les décimales.

La même chose s'applique aux axes E, R et *q*, tandis que, sur la partie droite du nomogramme, on peut lire la valeur de $X = \frac{p}{q} \cdot 100$ (= rendement), d'après le même principe.

C'est pourquoi ,si on désire déterminer à l'aide du nomogramme de la fig. 13, le rendement de l'extraction à partir des poids spécifiques O, R et E, on opère comme suit:

1) Joindre E et O, lire *p*
2) „ E „ R, „ *q*
3) „ *p* „ *q*, „ X = *rendement.*

Il est recommandable de faire usage d'une règle ou d'un triangle en celluloïde.

5. Bases théoriques du processus d'extraction suivant le système continu du contre-courant.

En ce qui concerne la solubilité des composants de l'huile minérale dans l'SO_2 liq., nous pourrions donner en général l'aperçu *schématique* suivant.

Les hydrocarbures saturés ne sont en général pas très solubles dans l'SO_2 liq. et ils ne le sont presque pas aux températures inférieures à —10° C. Les hydrocarbures cycliques (naphtènes) sont peu solubles à basse température. Leur solubilité croît cepen-

NOMOGRAMME

POUR LA DÉTERMINATION DU RENDEMENT DE L'EXTRACTION

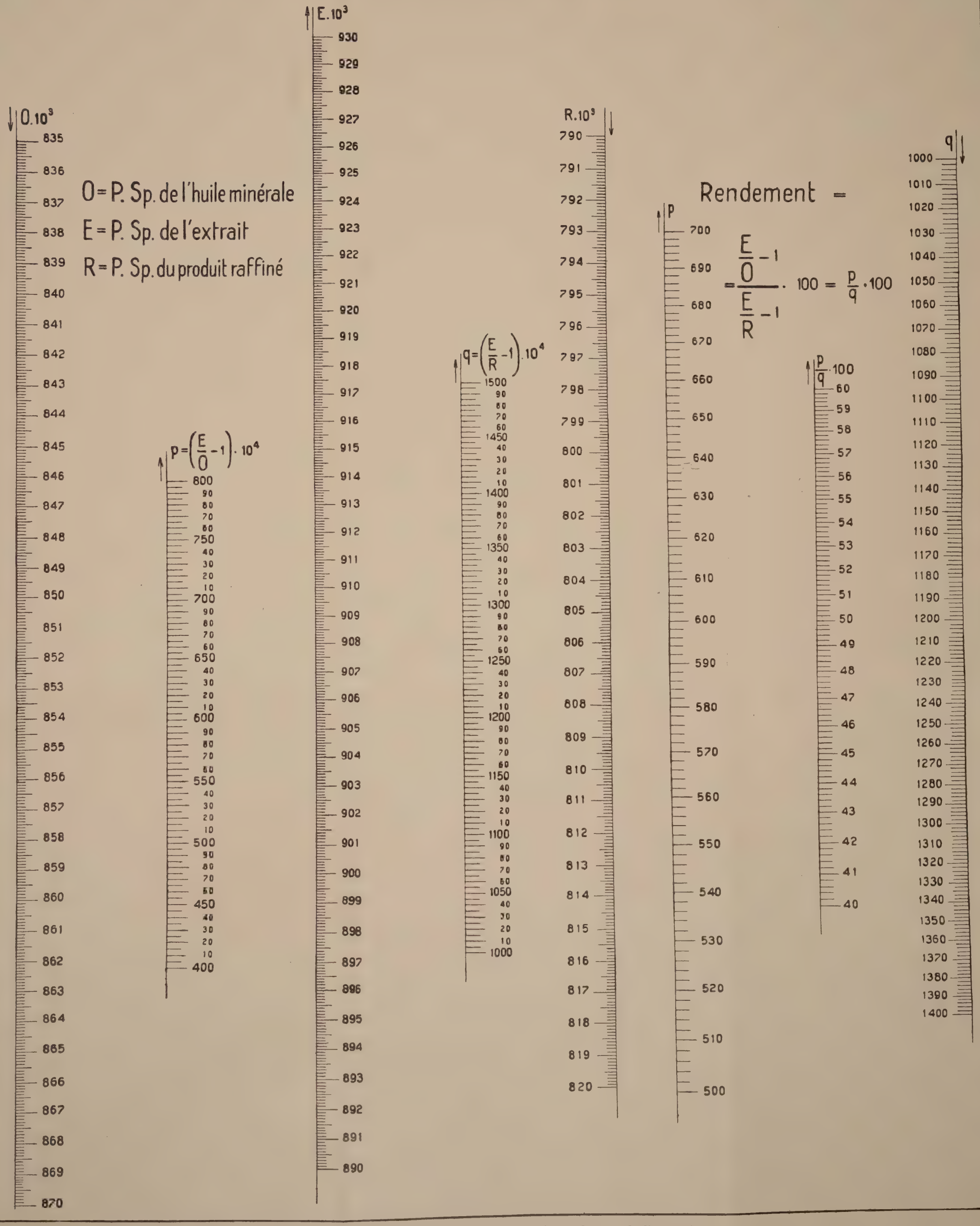

Fig. 13. Nomogramme pour la détermination du rendement de l'extraction.

dant plus vite par élévation de la température que celle des hydrocarbures saturés (hydrocarbures limites). Les hydrocarbures aromatiques et non saturés sont miscibles en toutes proportions dans l'SO_2 liq. Il n'y a pas de séparation quantitative des constituants riches et des constituants pauvres en carbone. Une solution d'hydrocarbures aromatiques dans l'SO_2 liq. peut dissoudre plus d'hydrocarbures limites et surtout plus de naphtènes. Cette dissolution secondaire s'accroît par élévation de la température. Plus un mélange d'hydrocarbures est riche en carbone et plus la température d'extraction devra en général être basse.

Il est clair d'après ce qui précède que le partage des hydrocarbures riches en carbone entre les deux phases n'est pas régi par la loi de la répartition, car la condition de non-miscibilité des dissolvants n'est pas satisfaite.

Cela n'empêche que la conclusion importante de la loi de la répartition d'après laquelle il est préférable d'extraire plusieurs fois consécutives par de petites quantités de dissolvant plutôt qu'une seule fois par une grande quantité de celui-ci, est également applicable au processus d'extraction par l'SO_2 liq. C'est d'ailleurs sur ce fait qu'est basé également le procédé d'extraction continu suivant le principe du contre-courant.

Figurons-nous un mélangeur vertical pour l'extraction continue suivant le principe du contre-courant; à un certain niveau on y introduit le mélange d'hydrocarbures, à un niveau plus élevé l'SO_2 liq.; au sommet on soustrait le produit raffiné et au bas l'extrait. Nous pouvons considérer alors une section à une hauteur quelconque de ce mélangeur et considérer ce qui se passe dans cette section comme étant un processus périodique, donc un processus d'équilibre. L'action totale serait donc la résultante d'une combinaison d'un nombre infiniment grand de processus périodiques, tandis que la composition des composants (leur concentration, etc.) serait différente pour chacun de ces processus périodiques. La combinaison entière fournirait d'un côté le produit raffiné et de l'autre l'extrait.

En nous basant sur ce raisonnement, il est possible de donner un aperçu des résultats du processus continu du contre-courant comparé à celui de la fournée (*batchprocess*). Cet aperçu toutefois est compliqué et ne conduit pas à une vue tout-à-fait nette, tandis que le raisonnement offre assez bien de difficultés.

Sans trop insister sur les détails, je me propose de montrer, dans ce qui va suivre, que nous pourrions nous représenter d'une manière fort simple par voie de diagrammes, la base théorique du processus continu du contre-courant, à l'opposé du processus de traitement périodique.

Dans la fig. 14, RCE représente la ligne de coexistence, et à la fois de conjugaison, des phases R et E, qui sont en équilibre entr'elles dans le système périodique (statique). La composition

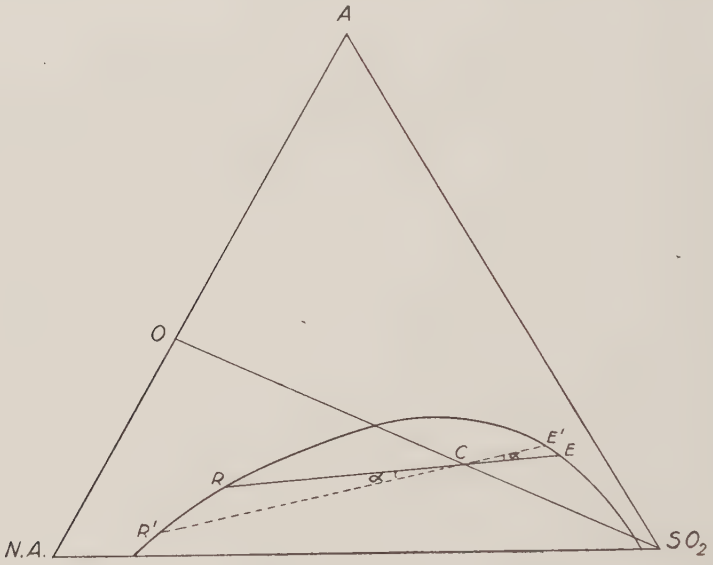

Fig. 14.

du complexe entier correspondrait alors avec l'emplacement du point C sur la ligne O—SO_2.

Si le produit raffiné R, qui a été obtenu ainsi, ne répond pas aux conditions qui lui sont posées et qu'il faut l'extraire davantage, il faudra, par le processus d'extraction périodique, ajouter plus d'SO_2 de façon que la composition du complexe soit portée sur la ligne O—SO_2 en se rapprochant du sommet SO_2.

Les liquides qui sont pompés dans le mélangeur, dans le processus continu à contre-courant, quittent également celui-ci, quoique „groupés" d'une autre manière. Il en résulte qu'un diagramme du processus à contre-courant doit réunir aussi, sur une

même droite, les compositions du produit raffiné, de l'extrait et du produit initial. Une *telle* ligne de coexistence n'est cependant *nullement ligne de conjugaison*. Avec quelque bonne volonté on pourrait appeler cette ligne „ligne de conjugaison dynamique", en opposition avec la ligne de conjugaison vraie, telle que RCE (ligne de conjugaison „statique").

Lorsque la composition du complexe huile minérale —SO_2 liq. correspond aussi au point C, dans le processus du contre-courant, nous pouvons nous figurer que les deux phases R' et E' en prennent naissance.

Graphiquement nous pouvons nous représenter les choses comme si la ligne de coexistence RCE de l'extraction périodique venait à tourner, dans le processus continu à contre-courant, autour du point C comme centre, dans la direction inverse des aiguilles d'une montre. L'angle α devient plus grand à mesure que le contre-courant devient plus puissant (p.e. en rendant le mélangeur plus élevé ou plus étroit ou en mettant plusieurs mélangeurs en série). Il est clair que l'inverse peut également se présenter et l'on pourrait par conséquent désigner du nom de „degré du contre-courant" du processus d'extraction la grandeur de l'angle α en question ou de l'une ou l'autre fonction goniométrique de cet angle.

En rapport avec la situation de la courbe binodale et de celle du point O, l'influence de la rotation de la ligne de coexistence d'un angle α sur la composition du produit raffiné, est, généralement parlant, beaucoup plus grande que pour celle de l'extrait.

D'après le mode de représentation indiqué plus haut, il est aisé de voir qu'il est possible de fabriquer, par l'application du principe du contre-courant, avec moins d'SO_2, un produit raffiné à raffinage plus avancé, tandis que l'extrait peut être rapproché davantage de l'extrait théorique maximum que ne le permettrait un raffinage plus poussé, sous l'effet de l'addition de plus d'SO_2, dans le processus d'extraction périodique. Le rendement en produit raffiné est donc en général plus grand dans le processus du contre-courant.

Tout dépend évidemment de l'emplacement des courbes binodales du diagramme d'extraction de l'huile en question, de l'emplacement du point O et enfin des désidérata auxquels produit raffiné et extrait doivent satisfaire, ainsi que du fait de se trouver, en ce qui concerne l'extrait, dans le domaine à gauche ou à

droite de l'extrait théorique maximum du système en question.

Grâce à la conception diagrammatique précédente, il est cependant toujours aisé de se représenter ce que l'on peut atteindre dans la pratique à l'aide du contre-courant, comparé aux résultats de laboratoire d'extraction d'après le système d'équilibre.

Une remarque encore au sujet de la fig. 14.

Si nous devions réunir les liquides R′ et E′, en maintenant constantes les conditions de température et de pression, il s'établirait un équilibre par lequel nous obtiendrions, au lieu de ces phases, les liquides R et E. R′ et E′ ne peuvent être en équilibre *statique* entr'eux; ce n'est que par contre-courant (système *dynamique*) qu'ils peuvent être obtenus l'un à côté de l'autre à l'état de „phases".

Il ne me paraît pas nécessaire d'illustrer par d'autres diagrammes, qu'il faudra, dans un cas, travailler avec plus de contre-courant (grand angle α) et en d'autres, avec moins de contre-courant (petit angle α). Après ce qui a été dit, le lecteur pourra envisager n'importe quel cas et voir ce que l'on peut atteindre par plus ou moins de contre-courant.

Il est clair qu'en allant trop loin par l'usage du contre-courant, on pourrait obtenir un produit raffiné à raffinage trop poussé et/ou un extrait s'écartant plus qu'il ne faut de la composition de l'extrait théorique maximum.

Il sera également devenu clair, comme suite au mode de représentation qui précède et que nous voudrions désigner du nom de *„principe de la rotation de la ligne de coexistence"*, qu'il est possible, dans certains cas, d'obtenir une amélioration de la qualité des produits et du rendement, en accélérant la fabrication, quoique cela puisse paraître paradoxal à première vue.

Il peut arriver aussi que le traitement d'une huile minérale déterminée nécessite une réduction du contre-courant et l'emploi d'une dose plus grande d'SO_2. Nous en avons un exemple dans le cas d'un distillat de kérosène de Sumatra, devant fournir, suivant le processus d'extraction à contre-courant, une huile lampante de certaines propriétés. En préparant aux dépens de ce distillat un E.T.M., à l'aide du contre-courant donné par l'installation de l'usine (caractéristiques du mélangeur), nous avons obtenu un produit raffiné, trop désaromatisé. En construisant un mélangeur plus petit, nous avons atteint le but désiré consistant à préparer

le produit raffiné demandé à côté de l'E.T.M., en prenant *plus* d'SO_2 qu'il n'eut été nécessaire pour obtenir le produit raffiné désiré dans un mélangeur plus long.

J'illustrerai encore le cas en question dans la fig. 15.

L'extrait 1 de ce diagramme représente l'E.T.M. En opérant d'après le degré de contre-courant employé en premier lieu, il se formait un produit raffiné 1, à extraction trop poussée. En faisant *le produit raffiné désiré* 2, on obtenait l'extrait 2 en employant beaucoup moins d'SO_2, mais cet extrait était beaucoup moins favorable que l'E.T.M.

Pour chaque dosage d'SO_2 le degré du contre-courant d'un mélangeur de dessein donné est déterminé par la distance entre l'entrée de l'huile minérale et l'entrée de l'SO_2. Le dosage d'SO_2, pour lequel fut obtenu le produit raffiné désiré 2 et l'extrait défavorable 2, est donné dans le diagramme par le point M.

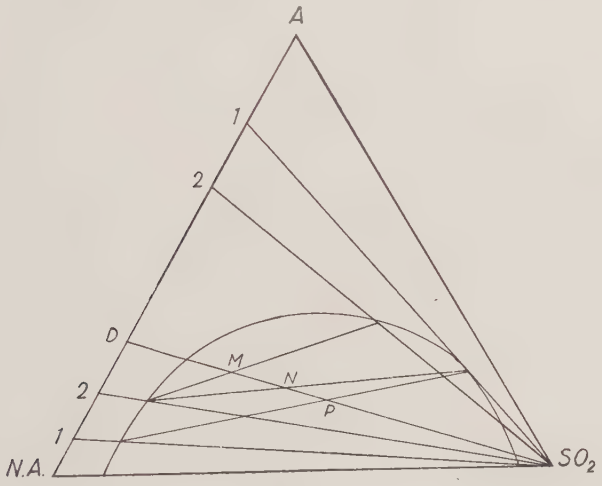

Fig. 15.

En raccourcissant le mélangeur en plaçant plus bas l'entrée de l'SO_2, donc en diminuant le degré du contre-courant, les lignes de coexistence sont moins tournées vers la gauche, et, dans ces conditions il était parfaitement possible d'obtenir l'extrait 1 à côté du produit raffiné 2. Toutefois fallait-il employer alors plus d'SO_2 que ne correspondait au point M. Le dosage d'SO_2 nécessaire est indiqué à présent par le point N.

D'après le degré de contre-courant initial, l'extrait 1 se formait à côté du produit raffiné trop léger 1, pour un dosage d'SO_2 donné par le point P.

III. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Techniques de recherche utilisées pendant le travail.

Dans les lignes qui vont suivre nous donnerons un aperçu succinct des méthodes de recherche qui furent utilisées pour les expériences.

Détermination des températures critiques de mélange (de dissolution; de trouble).

Cela eut lieu en mélangeant des quantités connues des liquides en question dans des petits tubes à parois épaisses, refroidis énergiquement de l'extérieur et scellés ensuite à la lampe. Ces petits tubes furent introduits alors dans un bain d'eau thermostatique muni d'un agitateur. La température de saturation (de trouble), c'est-à-dire la température à laquelle les substances fournissent encore exactement un mélange homogène, put être déterminée ainsi rigoureusement. Voir, d'autre part, Chapitre II sous 2.

L'extraction par l'SO_2 liquide en système d'équilibre.

Ces extractions eurent lieu pour la plupart dans un mélangeur d'essai en verre, d'une contenance de deux litres. Ce mélangeur était formé en principe d'un vase de Dewar portant au fond un robinet de vidange. Ce vase était calibré avec soin.

Pour les extractions d'un complexe au point d'ébullition, le mélangeur était ouvert à la partie supérieure. Pour déterminer les états d'équilibre à des températures plus basses, le vase était fermé à la partie supérieure et raccordé à une pompe à vide, de manière à pouvoir réaliser une température plus basse par l'évaporation d'SO_2. Une canalisation pour l'SO_2 liquide y était raccordée en outre, de manière à pouvoir maintenir constant le rapport $\frac{SO_2}{\text{huile}}$.

Le mélangeur d'essai était muni d'autre part d'un thermomètre, d'un manomètre et d'un agitateur.

Quelques expériences suivant le système d'extraction de l'équilibre furent realisées également dans une installation d'essai à l'échelle sémi-industrielle, plus spécialement construite en vue des extractions suivant le système continu du contre-courant (voir ci-dessous).

Pour les expériences décrites dans ce Chapitre sous le numéro 7, concernant la séparation des naphtènes et des hydrocarbures aliphatiques sous l'action de l'SO_2 à température élevée suivant le système de l'équilibre, nous nous sommes servi d'un autoclave spécialement construit dans ce but qui correspondait entièrement au mélangeur sémi-industriel décrit ci-dessous, mais qui était toutefois d'une construction beaucoup plus robuste. Cet autoclave avait été aménagé de manière à comprendre une spirale fermée permettant de chauffer le continu à la vapeur.

L'élimination de l'SO_2 de la couche du raffinat et de l'extrait.

Les deux couches soutirées au bas du mélangeur furent débarrasées d'SO_2 de différentes manières. La méthode d'évaporation différait suivant que l'on traitait des fractions d'huiles minérales de trajet d'ébullition inférieur ou supérieur.

Pour les dernières, l'évaporation de l'SO_2 pouvait avoir lieu le plus souvent par ébullition, à la température ordinaire ou à température élevée, de la phase soutirée, ce pourquoi il était recommandable, afin d'éviter les retards à l'ébullition et la projection plus ou moins explosive de l'ensemble qui pouvait en être la conséquence, d'ajouter quelques morceaux de pierre poreuse aux solutions riches en SO_2.

Pour les expériences avec les fractions d'huile minérale à trajet d'ébullition inférieur il fallut prendre diverses précautions pour éviter une perte d'hydrocarbures à faible point d'ébullition pendant l'évaporation de l'SO_2. Ces précautions consistaient soit dans l'emploi de réfrigérants ascendants énergiquement refroidis, soit à laisser s'écouler dans des lessives alcalines les phases à soutirer contenant de l'SO_2.

Les phases d'où l'SO_2 avait été écarté autant que possible par évaporation, furent lavées à l'eau, puis à l'aide de solutions alcalines diluées et enfin à l'eau jusqu'à réaction neutre.

L'extraction par l'SO_2 liquide suivant le système du contre-courant.

Ces extractions furent effectuées en partie dans le même appareil d'essai que celui où les extractions eurent lieu suivant le système de l'équilibre, mais les extractions en contre-courant furent réalisées de cette manière que la couche inférieure provenant de l'extraction d'une partie de l'huile à extraire fut employée pour l'extraction de la portion d'huile suivante. Chaque portion fut extraite finalement par un traitement à l'aide d'SO_2 pur. Voir également Chapitre II sous le numéro 1.

Nous avons également utilisé une installation d'essai à l'échelle semi-industrielle, d'après le modèle des installations industrielles, pour les extractions d'essai par l'SO_2 liquide suivant le système continu du contre-courant. Elle se composait d'un mélangeur formé d'un recipient cylindrique en fer d'une contenance de 100 litres, avec tous les accessoires nécessaires. Ce mélangeur vertical était muni sur toute la hauteur de regards en verre.

L'installation se composait d'autre part d'évaporateurs pour le raffinat et pour l'extrait du même modèle environ que celui que l'on a coutume d'employer dans l'industrie des huiles minérales pour l'application pratique du système d'extraction par l'SO_2 liquide.

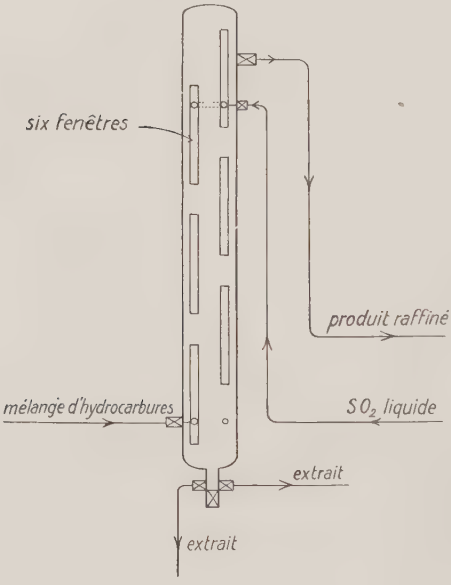

Fig. 16.

Pour un croquis de ce mélangeur, voir fig. 16.

Le mélange des hydrocarbures fut pompé dans le mélangeur à un niveau déterminé et l'SO_2 liquide à un niveau plus élevé; le produit raffiné fut soustrait au sommet et l'extrait au bas.

Il était evidemment possible de travailler également avec ce mélangeur suivant le système de l'équilibre. C'est ainsi que les extractions d'équilibre d'huile de graissage, décrites dans ce Chapitre sous le numéro 3, ont été effectuées à l'aide de ce mélangeur.

Quelques résultats d'extractions, décrits dans ce travail, d'après le système continu du contre-courant, ont été obtenus au cours d'essais dans l'usine à l'échelle industrielle.

Méthodes d'analyse des huiles minérales.

Les résultats analytiques décrits dans cette thèse ont été obtenus pour la plupart d'après les prescriptions A.S.T.M. (American Society for Testing Materials).

Pour les autres techniques de laboratoire, je crois pouvoir renvoyer le lecteur aux divers endroits du texte où les particularités ont été communiquées concernant les méthodes employées pour l'exécution des expériences.

2. L'extraction par l'SO_2 liquide de mélanges d'hydrocarbures constituants de pétrole lampant (kérosène).

Je ferai suivre ici les résultats d'une recherche concernant la miscibilité mutuelle d'un distillat de lampant (kérosène; échantillon 1), provenant d'une huile brute de Bornéo à base de paraffine, et d'SO_2 liq., au cours de laquelle il fut fait usage de la méthode synthétique pour déterminer les lignes binodales à différentes températures.

Voici quelles étaient les propriétés du kérosène ayant servi de point de départ et des produits finaux exempts d'aromatiques et le plus riche en aromatiques, qui en furent obtenus suivant la méthode indiquée dans la partie théorique (voir page 42).

Après avoir réalisé des mélanges connus à l'aide de ces liquides, nous avons mélangé des poids connus de kérosène à teneur donnée en A, à des poids connus d'SO_2 liq. en opérant en tubes scellés, après quoi nous avons déterminé la température à laquelle chacun de ces mélanges: kérosène —SO_2 constituait tout juste une solution saturée, en d'autres termes nous avons déterminé ainsi la température critique de mélange (température de trouble) de chaque complexe.

Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau I (voir page 43).

Nous avons essayé de poursuivre ces déterminations à des températures encore plus basses que celles qui figurent dans le

	Kérosène de Bornéo	NA	Extrait
Poids spéc. à 15° C	0.8407	0.7930	0.8870
Point d'inflammabilité (A.P.)	34° C	35° C	31° C
Couleur (en mM. Stammer)	86	w. w.	8
Indice de brome	10.0	—	—
Indice d'iode	15.8	—	—
% en poids d'aromatiques	41.0	0	75.7
Distillation A.S.T.M.:			
P. d'ébul. initial	125° C	130° C	120°C
Dist. de 10% en vol.	165° C	170° C	160° C
20%	175° C	185° C	174° C
30%	185° C	195° C	185° C
40%	195° C	205° C	194° C
50%	205° C	215° C	204° C
60%	215° C	225° C	214° C
70%	230° C	235° C	225° C
80%	250° C	250° C	241° C
90%	275° C	275° C	260° C
P. d'ébul. final	335° C	337° C	340° C
Résidu en % en vol	1.5	1.6	1.6
Perte à la distillation.	0.2	0.2	0.2

tableau en question. Malheureusement tous les mélanges riches en aromatiques devenaient plus ou moins troubles à des températures inférieures à —20° C, par suite de l'apparition de substances solides, sans que celle-ci s'accompagne toutefois d'un point de transition net. Le trouble formé de cette manière avait pourtant pour effet d'empêcher complètement de reconnaître l'apparition des deux phases liquides et c'est pour cette raison que nous avons dû renoncer à ces déterminations.

La température critique de mélange la plus élevée qui se manifesta au cours de cette recherche, est celle de 45.5° C. C'est la température critique de mélange du système binaire NA — SO_2 liq. Au delà de cette température les deux composants sont miscibles entr'eux en toutes proportions, et, même en présence d'aromatiques, il ne peut plus se produire alors de démixtion. La composition de la solution critique finale est de 66% d'SO_2 et de 34% de NA.

La fig. 17 traduit graphiquement la relation exprimée par le

TABLEAU I.

Mélange ...	A		B		C		D		E		F		G	
P.sp./15°C.	0.7930		0.8090		0.8245		0.8410		0.8545		0.8675		0.887	
% en poids d'aromatiques	0		14.0		27.2		41.0		51.3		61.5		75.7	
	$\%SO_2$ [1]	Temp.[2]	$\%SO_2$	Temp.	$\%SO_2$	Temp.	$\%SO_2$	Temp.	$\%SO_2$	Temp.	$\%SO_2$	Temp.	$\%SO_2$	Temp.
	6.0	—32.0	15.3	—16.0	38.1	7.0	42.6	—9.0	54.4	—7.0	56.1	—15.0	68.5	—16.0
	11.4	—1.0	25.7	11.0	48.5	16.5	52.7	3.0	64.7	5.0	75.8	5.5	74.3	—10.5
	16.1	13.5	52.3	32.5	58.9	23.0	70.9	21.0	82.3	16.5	82.6	8.5	87.1	—4.0
	28.7	32.7	68.8	37.0	71.8	29.5	79.3	23.5			85.2	9.0		
	35.1	37.7	80.0	38.5	79.5	31.5	91.3	19.5						
	47.9	43.5	89.2	35.0	87.9	30.0	95.4	10.0						
	69.2	45.4					97.4	1.0						
	71.6	45.3												
	91.6	37.0												
	95.2	28.0												
	97.7	14.0												
	99.3	—8.0												

[1]) La teneur en SO_2 du complexe en % en poids.
[2]) En degrés Celsius.

tableau I entre les températures critiques de mélange et la teneur en SO_2 des mélanges de lampant. À l'aide de ces données nous pouvons donc construire les courbes binodales à diverses températures, ainsi que nous l'avons indiqué dans la partie théorique.

Il est pourtant recommandable de faire usage, dans ce but, d'un diagramme auxiliaire où la teneur en aromatiques est mise en rapport avec la température. On déduit de la fig. 17 les tempé-

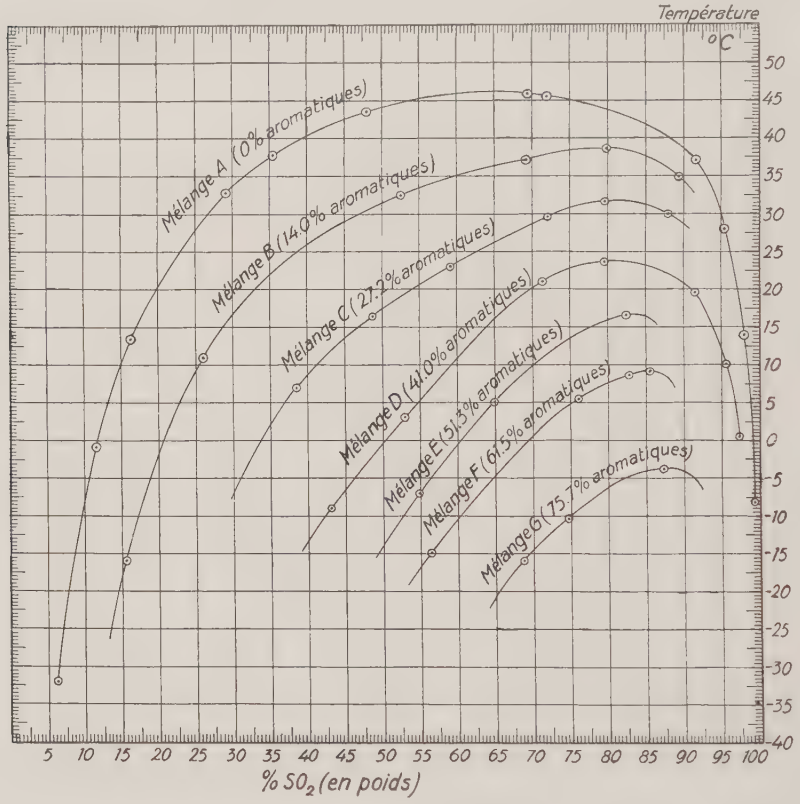

Fig. 17.

ratures pour lesquelles chacun des mélanges d'aromatiques considérés est tout juste saturé *par une quantité donnée d'*SO_2. Ce sont ces températures qui sont mises en rapport dans la fig. 18 avec la teneur en aromatiques, après quoi les différents points ont été réunis [1]). Il en a été fait de même pour ces mélanges, lorsque ceux-

[1]) On pourrait attribuer à ce lieu géometrique la signification con-

ci renferment un autre pourcentage d'SO_2, ce qui conduit aux lignes qui figurent dans la fig. 18. Ces lignes ne présentent qu'une légère incurvation et peuvent donc être traçées avec une exactitude suffisante.

À l'aide des données de la fig. 18 on peut construire la ligne binodale à chaque température désirée. On peut notamment lire

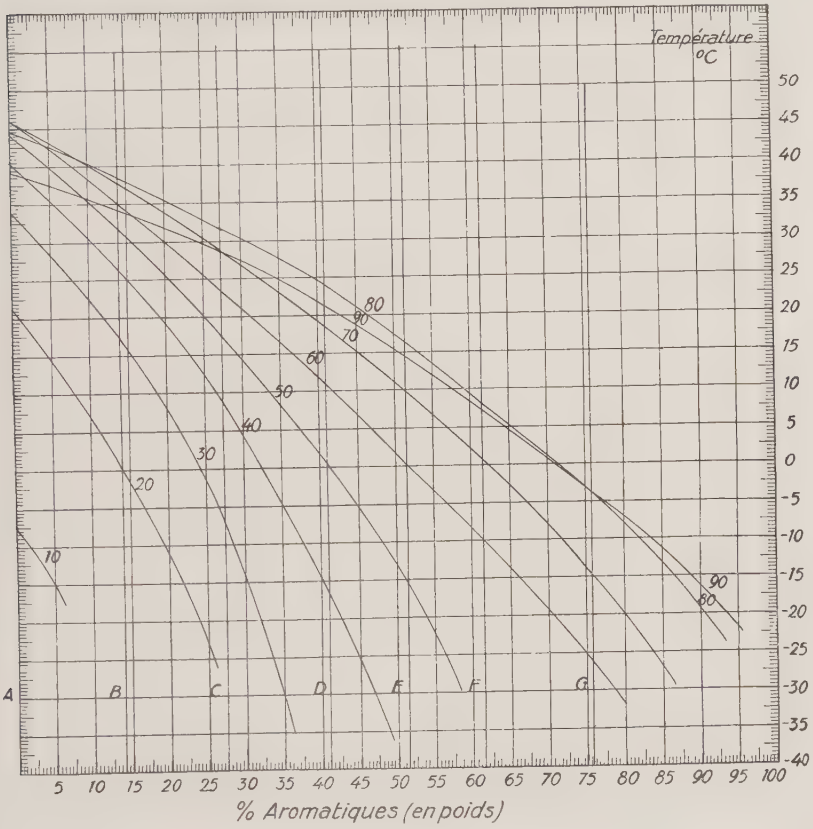

Fig. 18.

sur ce graphique, à une certaine température, quel est le rapport entr'A et NA pour un complexe avec 20% d'SO_2 p.e. qui est exactement miscible à la température considérée. La composi-

sistant à rendre l'allure de la température critique de mélange à teneur en SO_2 constante, donc de tous les mélanges situés sur des lignes parallèles au côté A—NA du diagramme triangulaire.

tion de ce complexe forme donc un point de la courbe binodale à cette température. D'autre part les lignes à 30, 40 etc.% d'SO_2 indiquent le rapport en question pour des complexes avec ces teneurs en SO_2. Afin de construire à l'aide de ces rapports la ligne binodale du diagramme triangulaire on réunit les points du côté NA — A, représentant les rapports ainsi trouvés, au sommet SO_2. Sur les lignes ainsi obtenues on porte ensuite les teneurs en SO_2 correspondantes, ce par quoi on obtient divers points de la courbe binodale.

C'est ainsi que furent établis un certain nombre de points des lignes binodales aux températures de 30° C, 10° C et —10° C.

Pour les complexes figurés par là, nous avons trouvé les compositions (en % en poids) reprises dans le tableau II.

Tableau II.

30° C			10° C			—10° C		
SO_2	A	NA	SO_2	A	NA	SO_2	A	NA
26.5	0	73.5	14.5	0	85.5	9.0	0	91.0
30.0	2.8	67.2	20.0	6.4	73.6	20.0	15.2	64.8
40.0	6.6	53.4	30.0	12.9	57.1	30.0	21.4	48.6
50.0	7.7	42.3	40.0	15.9	44.1	40.0	23.7	36.3
60.0	8.2	31.8	50.0	16.7	33.3	50.0	24.5	25.5
70.0	7.3	22.7	60.0	16.8	23.2	60.0	24.4	15.6
80.0	5.9	14.1	70.0	15.6	14.4	70.0	21.6	8.4
90.0	2.3	7.7	80.0	11.8	8.2	80.0	16.0	4.0
94.5	0	5.5	90.0	5.7	4.3	90.0	8.2	1.8
			98.0	0	2.0	99.3	0	0.7

Dans la fig. 19 ont été dessinées ces lignes binodales ainsi que la ligne O — SO_2, c'est-à-dire la ligne qui relie la „composition" du kérosène initial et le sommet SO_2. Sur cette ligne est située la composition de chaque complexe que l'on obtient par addition d'SO_2 liq. au kérosène initial.

Ainsi qu'on peut le voir, la ligne O — SO_2 coupe les courbes binodales de +10° C et de —10° C, mais non celle de 30° C. On pourrait donc, en opérant sous pression, appliquer encore le processus d'extraction par l'SO_2 liq. à +10° C à ce kérosène, mais à 30° C on n'obtiendrait plus de séparation en deux phases par l'SO_2 liq.

Quelques lignes de conjugaison se rapportant à ce système furent déterminées également. Ces déterminations n'ont pas été effectuées à température tout-à-fait constante, mais à pression constante à savoir sous une tension de vapeur constante de 1 Ata.

La ligne binodale obtenue de cette manière représente tous les mélanges qui ont une tension de vapeur de 1 Ata; c'est la bino-

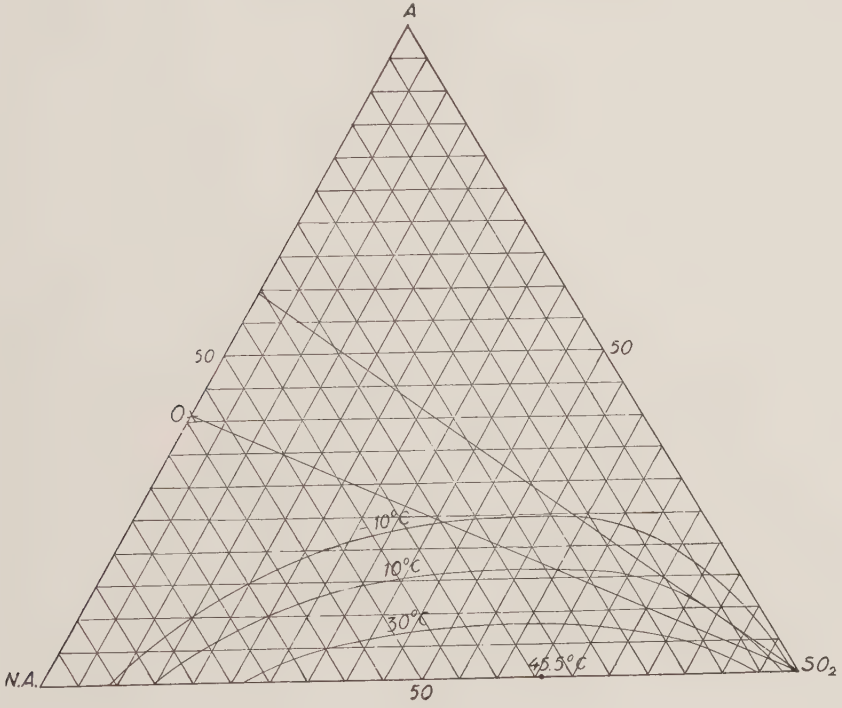

Fig. 19.

dale du système ternaire A — NA — SO_2 liq. aux points d'ébullition.

Les données obtenues sont réunies dans le tableau III, où la première colonne indique la température (le point d'ébullition) du complexe hétérogène; les pourcentages y sont désignés en poids.

La composition des couches supérieures (tableau III) a été établie en débarassant celles-ci d'SO_2 et en déterminant alors le poids spécifique. Ainsi que cela a été exposé dans la partie théo-

TABLEAU III.

Composition des couches liquides conjuguées, ayant une tension de vapeur de 1 Ata.

Temp. en °C.	Couche supérieure					Couche inférieure				Complexe		
	%SO_2	%A	%NA	P. sp. [1])	%A [1])	%SO_2	%A	%NA	P. sp. [1])	%SO_2	%A	%NA
—9.5	9.0	0	91.0	0.7930	0	99.3	0	0.7	—	—	—	—
—9.3	11.4	4.7	83,9	0.7991	5.3	95.2	3.5	1.0	0.8780	73.0	3.8	23.2
—9.0	13.2	7·3	79.2	0.8025	8.3	91.3	6.9	1.8	0.8851	49.0	7.1	43.9
—9.0	18.0	12.7	69.3	0.8110	15.5	83.0	13.7	3.3	0.8872	51.5	13.2	35.3
—8.3	22.8	17.0	60.2	0.8180	22.0	77.0	17.6	5.4	0.8793	57.5	17.4	25.1
—8.0	36.3	22.0	41.7	0.8330	34.5	60.5	23.4	16.1	0.8645	—	—	—
—7.5	40.0	22.8	37.2	0.8371	38.0	57.0	23.6	19.4	0.8601	—	—	—

Composition de la solution critique:

SO_2 . . . . 48.0%
A 23.4%
NA 28.6%

[1]) de la solution exempte d'SO_2.

rique, on peut déduire d'un diagramme la teneur en A de ces solutions exemptes d'SO_2. La composition de la couche supérieure fut établie ensuite en joignant par une droite le sommet SO_2 et le point du côté A — NA, qui correspond à la teneur trouvée des aromatiques. Le point d'intersection de cette ligne et de la courbe binodale qui répond à la température correspondante, indique notamment la composition cherchée de la couche supérieure.

La même méthode ne fut employée pour les couches inférieures que pour les deux derniers mélanges du tableau III. Elle convenait moins bien pour les autres mélanges, notamment pour les raisons suivantes:

1°. Ainsi qu'il résulte de la fig. 19, une variation relativement faible de la teneur en A de la solution exempte d'aromatiques par l'SO_2 liquide, produit, pour cette partie de la courbe binodale, une grande variation de la composition de la couche inférieure, de sorte qu'une légère erreur dans la détermination produit un effet très considérable sur le résultat;

2°. Les poids spécifiques trouvés et les teneurs en A qui en résultent peuvent un peu différer des valeurs initiales, parceque:

a) lors de l'évaporation de l'SO_2 il peut arriver qu'une petite portion des constituants les plus volatils de l'huile s'évapore, ce qui aura pour conséquence d'élever légèrement les poids spécifiques des liquides restants. Quoique des précautions aient été prises pour éliminer cette cause d'erreur (utilisation de réfrigérants ascendants refroidis à l'eau de fusion de la glace et même barbotage des liquides qui renferment SO_2 à travers des solutions de soude), la précision de cette méthode de détermination ne peut être jugée suffisante pour les solutions correspondant à cette partie de la courbe binodale,

b) la relation entre le p. sp. et la teneur en A peut différer légèrement, étant donné que les „composants" envisagés ici, à savoir A et NA, ne sont pas en réalité des substances uniques, mais plutôt des mélanges très compliqués.

C'est pour ces motifs que la composition des couches inférieures fut obtenue dans les cas en question par voie graphique en se basant sur la propriété que les compositions de la couche supérieure, du complexe et de la couche inférieure doivent se trouver sur une même ligne droite. C'est pourquoi le tableau III mentionne

également la composition des complexes, qui, dans ces cas, furent pesés pour chaque détermination. Une ligne droite fut traçée par conséquent, dans le diagramme triangulaire, passant par le point qui représente la composition de la couche supérieure, et le point, qui représente la composition du complexe. Le deuxième point d'intersection de cette droite et de la courbe binodale représente la composition cherchée de la couche inférieure.

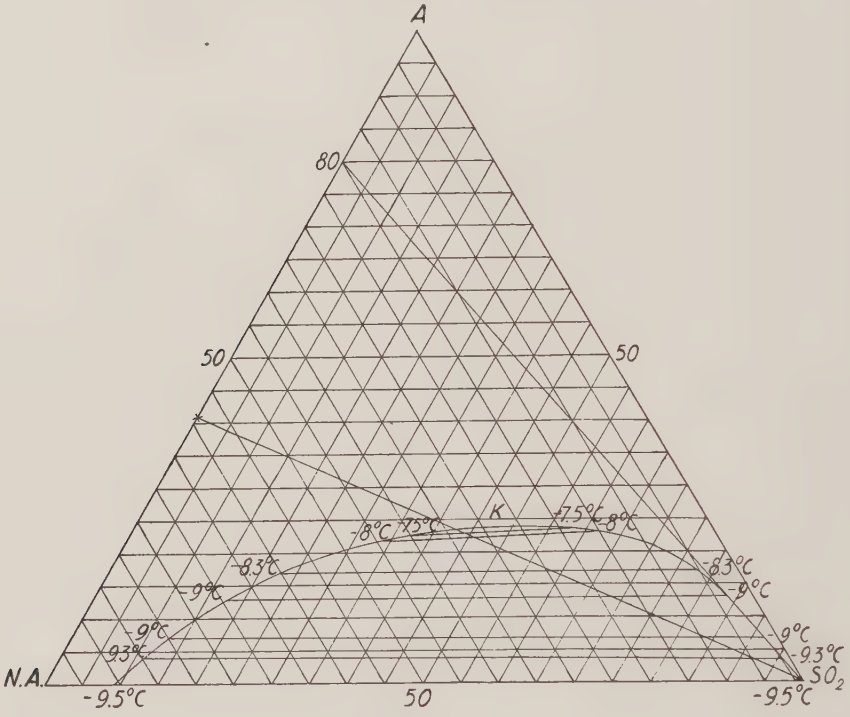

Fig. 20.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la fig. 20.

Il résulte de ce diagramme, que les lignes de conjugaison des solutions qui renferment peu d'A, sont à peu près parallèles au côté NA — SO_2 du triangle.

Au voisinage de la solution critique les lignes de conjugaison commencent à dévier un peu plus du côté A—NA.

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, il est possible d'éta-

blir graphiquement la composition de la solution critique en divisant p.e. en deux les lignes de conjugaison et en traçant une courbe passant par les milieux. Le prolongement de cette courbe coupe alors la courbe binodale au point critique.

Il résulte de la fig. 20 que la solution la plus riche en A que l'on puisse préparer à l'aide du kérosène de Bornéo en question, dans les circonstances envisagées, par extraction à l'SO_2 liq., contiendra environ 80% d'A.

La fig. 19 montre que, à +10° C, cette solution la plus riche en aromatiques contiendra beaucoup moins d'A.

À des températures inférieures à —10° C on obtiendra des liquides avec une plus forte teneur en A, ce qui se confirme par des expériences où le kérosène de Bornéo (échantillon 1) fut traité à des températures plus basses par l'SO_2 liq.

Dans le tableau IV nous n'avons mentionné que les résultats d'une série de déterminations répondant au traitement par l'SO_2 liq. dans le cas d'un rapport $\frac{SO_2}{\text{kérosène}}$, pour lequel le rapport A/NA de la couche inférieure était le plus grand possible.

Les basses températures indiquées furent atteintes en effectuant le traitement par l'SO_2 dans le vide et où par conséquent de la chaleur était soustraite au milieu par suite de l'évaporation d'SO_2 [1]).

Tableau IV.

Tension de vapeur en Ata	Température en °C	Couche supérieure (sans SO_2) P. sp./15°	Couche inférieure (exempte d'SO_2)	
			P. sp./15° C	Aromatiques en % en poids
0.5	—25.4	0.8061	0.8975	84.1
0.25	—37.5	0.8042	0.9030	88.0

Il en résulte en effet qu'il est possible d'augmenter la teneur en A de l'extrait en effectuant l'extraction par l'SO_2 à de plus basses températures.

[1]) Nous avons veillé évidemment à ce que le rapport $\frac{SO_2}{\text{kérosène}}$ se maintint constant pendant une détermination.

Au Chapitre II nous avons déjà indiqué, sous le no. 3, les avantages qui sont liés à l'augmentation de la teneur en A de l'extrait.

Plus la teneur en A atteinte dans l'extrait sera élevée et plus la quantité totale d'extrait sera petite, pour l'élimination d'une même quantité d'aromatiques d'une huile minérale, donc pour un même degré de raffinage de cette huile. Le rendement en produit raffiné de l'huile en question s'élève par conséquent. Même au cas où l'extrait constitue le produit principal, il peut être avantageux d'enrichir davantage l'extrait par rapport à A en opérant à de plus basses températures.

Nous reviendrons encore sur ce point lorsque nous décrirons les expériences relatives au traitement des huiles de graissage et de l'essence par l'SO_2 liq. et où il sera question de l'emploi de solvants auxiliaires ou d'autres modifications apportées au processus d'extraction par l'SO_2 liquide.

Nous décrirons encore ci-dessous quelques résultats d'une pareille recherche de laboratoire, analogue à celle qui a été décrite ci-dessus, mais appliquée cette fois à un autre distillat de kérosène (échantillon 2) provenant d'une huile brute de Bornéo à base de paraffine.

Voici quelques propriétés de ce distillat:

Poids spécifique à 15° C	0.8481
Flashpoint (A.P.)	51° C
% d'aromatiques en vol.	35.5
% d'aromatiques en poids	39.0

Distillation A.S.T.M.:

Point d'ébullition initial	115° C
Dist. de 10 en vol.	175° C
20%	191° C
30%	205° C
40%	215° C
50%	224° C
60%	231° C
70%	241° C
80%	255° C
90%	271° C
Point d'ébullition final	325° C
Résidu	1.6% en vol.
Perte à la distillation	0.2% „

La fraction exempte autant que possible d'A, qui fut préparée à l'aide de cette huile par traitement répété à l'SO_2 liq., avait un p. sp./15° C de 0.7980.

Des poids connus de ce distillat de kérosène furent également traités par des quantités pesées d'SO_2 sous une tension de vapeur de 1 Ata.

C'est ainsi que furent obtenues les données réunies dans le tableau V:

Tableau V.

Complexe		Couche supérieure (exempte d'SO_2)	Couche inférieure (exempte d'SO_2)	
% en poids d'SO_2	% du dist. de kérosène [1])	P. sp./15° C	P. sp./15° C	% en poids d'aromatiques
62.7	37.3	0.8201	0.9041	79.0
76.1	23.9	0.8112	0.9055	
90.4	9.6	0.8035	0.8955	

Les expériences sous pression réduite lors du traitement de ce distillat de kérosène par l'SO_2 liq., ont donné des résultats à peu près analogues à ceux des recherches sur l'échantillon 1.

Il fut trouvé ainsi:

Tableau VI.

Tension de vap. en Ata	Tempér. en °C	Complexe		Couche sup. (sans SO_2)	Couche inf. (sans SO_2)	
		% SO_2 [1])	% kérosène [1])	P. sp./15°	P. sp./15°	% d'arom. [1])
0.25	—37.4	77.0	23.0	0.8105	0.9220	90.0

Les poids spécifiques répondant à l'échantillon 2 et surtout ceux des couches inférieures exemptes d'SO_2, étaient beaucoup plus élevés que les chiffres correspondants de l'échantillon 1,

[1]) % en poids.

tandis que les teneurs en aromatiques ne différaient pas sensiblement.

Le p. sp. d'A pur, obtenu comme cela a été dit à la page 13, était 0.9221 pour l'échantillon 1 et 0.9403 pour l'échantillon 2. Les poids spécifiques plus élevés, se rapportant à l'extraction par l'SO_2 liquide de l'échantillon 2, sont dûs par conséquent au p. sp. plus élevé d'A pur de l'échantillon 2.

À part cela les résultats de nos recherches nombreuses relatives à la miscibilité avec l'SO_2 liq.de distillats de kérosène de la nature de ceux qui proviennent de l'huile brute de Bornéo à base de paraffine, étaient pratiquement identiques; il n'y avait que peu de différences essentielles, pour ces divers systèmes, concernant l'emplacement des lignes binodales.

Nous joindrons encore ici les considérations suivantes, comme suite à ce qui a été dit sous le no. 3 au Chapitre II.

Reprenons encore les résultats qui ont été obtenus pour l'échantillon 1.

Ce distillat contenait 41% d'A et 59% de NA. Si on voulait fabriquer à l'aide de ce produit un produit raffiné entièrement exempt d'A, on pourrait obtenir, dans le cas le plus favorable, à partir de 100 kg de ce distillat, 59 kg de produit raffiné.

À l'aide du processus d'extraction par l'SO_2 liq. il n'est cependant pas possible d'obtenir ce rendement en kérosène exempt d'A, car l'extrait reste toujours mélangé de NA.

Il résultait de la fig. 20, que, sous 1 Ata, l'extrait le plus riche en A, qui puisse être obtenu par l'SO_2 liq., contient 80% d'A et 20% de NA environ. Pour 100 parties d'A il y a donc 25 parties en poids de NA. Les 41% d'A, qui devraient être éliminés de l'échantillon 1, pour pouvoir fournir un raffinat exempt d'A, sont donc mélangés au moins à $0.41 \times 25 = 10.25\%$ de NA, de sorte que la quantité d'extrait devra comporter au moins $41 + 10.25 = 51.25\%$ et le produit raffiné par conséquent à peine 48.75% du produit initial, au lieu des 59% désignés plus haut.

En désignant sous le nom de rendement η le rapport entre la quantité récupérable de NA et la quantité totale de NA, il est clair que ce rendement pourra atteindre tout-au-plus 0.826, lors du traitement par l'SO_2 liq. du kérosène en question dans les circonstances indiquées.

On devra tâcher en pratique de se rapprocher le plus possible de ce rendement. Les raisons pour lesquelles il n'est en général pas possible, dans les usines, d'atteindre ce rendement ont déjà été indiquées brièvement au Chapitre II, sous le no. 3.

Nous y avons déjà montré comment le rendement peut être calculé à l'aide de la représentation graphique du système, en tirant profit de la propriété d'après laquelle, quand un complexe se scinde en deux phases, les quantités de ces phases sont inversément proportionnelles aux longueurs des portions de la droite qui réunit les phases formées de part et d'autre du point qui représente le complexe initial.

Nous avons donc dans le cas actuel que:

quantité d'extrait : quantité NA = 41 : (80 — 41)

donc:

quantité kérosène initial : quantité NA = 80 : (80 — 41)

La quantité de NA est donc: $\frac{39}{80} = 0.4875 \times$ la quantité de kérosène initial, laquelle se compose pour 0.59 parts de NA.

Le rendement η serait donc $\frac{0.4875}{0.59} = 0.826$.

En supposant que (en travaillant p.e. à de plus basses températures) la teneur en A de l'extrait puisse être portée à 85%, on obtiendrait, en calculant de la même manière, un rendement η de 0.877, soit environ 6% de plus que par la manière d'opérer ordinaire.

On peut naturellement toujours calculer de la manière ci-dessus, quel pourra être le rendement η maximum, lorsque l'on connait la teneur en A du produit de départ, la teneur désirée en A du produit raffiné, ainsi que la teneur maximum en A de l'extrait.

En pratique on ne prépare pas un produit raffiné complètement exempt d'A, mais on réalise un produit raffiné ayant une certaine teneur en A. Cette teneur dépend entr'autres de certaines propriétés auxquelles le lampant doit satisfaire (poids spécifique, propriétés combustibles, tendance à la formation de suie, etc.).

Pour un produit initial à 41% d'A, un produit raffiné à 22% d'A et un extrait à 100% d'A, on aura:

quantité d'extrait : quantité de raffinat = (41 — 22) : (100 — 41)

donc:

quantité de kérosène initial : quant. de raffin. = 78 : 59.

La quantité de produit raffiné est donc $\frac{59}{78} = 0.756 \times$ la quantité primitive de kérosène.

Pour une teneur en A de l'extrait (de ce kérosène) n'atteignant que 80%, on aura:
quantité d'extrait : quantité de raffinat = (41 — 22) : (80 — 41)
donc:
quantité de kérosène initial : quant. de raffin. = 58 : 39.

La quantité de raffinat est donc $\frac{39}{58} = 0.672 \times$ la quantité initiale de kérosène.

Le rendement η serait donc $\frac{0.672}{0.756} = 0.889$.

On peut calculer absolument de la même manière le rendement η pour la préparation d'un produit raffiné à 8% en A p.e., à partir d'un distillat à 41% en A, tandis qu'on obtiendrait un extrait au maximum à 80% en A. Le rendement η serait alors de 0.845.

En portant la teneur en A de l'extrait à 85%, les rendements susdits deviennent plus élevés, à savoir 0.923 et 0.891, donc respectivement supérieurs de 4% et de $5^1/_2$% à ceux obtenus par la manière d'opérer ordinaire.

Il sera clair sans plus qu'on pourra déduire d'un diagramme, tel que celui de la fig. 20, quel devra être le mode opératoire pour une matière première déterminée, pour en fabriquer des produits raffinés de composition voulue et obtenir ou du moins se rapprocher le plus possible des rendements les plus élevés possibles.

Voici les résultats de l'extraction d'un distillat de kérosène de Californie, suivant le système de l'équilibre, par 150% en vol. (254% en poids) d'SO_2 liq. à la tension de vapeur de 1 Ata:

	Kérosène	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.838	0.825	0.897
Couleur en mM Stammer	90	w.w.	15
Flashpoint P.M.	69° C	70° C	69° C
A en % en poids	21.7	10.3	76.2
P. sp./15° C. (exempt d'aromatiques)	0.817	0.816	0.823
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébulltion initial	192° C	194° C	190° C
Dist. 10% en vol.	200° C	202° C	199° C
20%	204° C	204° C	203° C
30%	207° C	207° C	207° C
40%	211° C	211° C	210° C
50%	215° C	215° C	214.5° C
60%	220° C	219.5° C	220° C
70%	224° C	225° C	225.5° C
80%	232° C	231° C	233° C
90%	242° C	242.5° C	246 ° C
Point d'ébullition final	268° C	268° C	277° C
Résidu en % en vol.	1.4	1.5	1.5
Perte à la distillation en % en vol.	0.2	0.2	0.2
Distillat —200° C en % en vol.	10.0	7.5	12.0
Distillat —250° C „	94.5	96.0	92.0
Index-figure		218	
Viscosité en centipoises à 20° C		1.79	
Tendance à la production de suie		7—8	

Propriétés du prod. raff. comme combustible dans lampe Hinks no. 2

Candlepower initial	31.9 H.C.
Consommation pendant la première heure	82 grammes
Candlepower final	21.8 H.C.
„ „ calc./Candlepow. initial	68.3%
„ moyen	28.7 H.C.
Consommation moyenne par heure	74.7 grammes
„ „ „ „ /H.C.	2.60 „
Sensibilité au courant d'air	bonne
Condition de la mèche et du tuyau	bonne
Couleur de la flamme	blanche
Indice de suie	5

$$\text{Rendement en produit raffiné } 100 \cdot \frac{0.897 - 0.838}{0.897 - 0.825} \cdot \frac{0.825}{0.838} = 80.6\%$$

Le produit raffiné obtenu dans l'essai précédent fut de nouveau extrait par 300% en vol. (515% en poids) d'SO_2 liq., suivant le système de l'équilibre à la tension de vapeur de 1 Ata. Les résultats suivants furent obtenus:

	Prod. raff.	Prod. ré-raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.825	0.818	0.868
Couleur en mM Stammer	w.w.	w.w.	18
Flashpoint P.M.	70° C	65° C	52° C
A en % en poids	10.3	4.2	69.0
P. sp./15° C exempt d'aromatiques	0.816	0.814	0.821
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	194° C	184° C	182° C
Dist. de 10% en vol.	202° C	198° C	196° C
20%	204° C	203° C	202° C
30%	207° C	206.5° C	208° C
40%	211° C	210° C	212° C
50%	215° C	215° C	216° C
60%	219.5° C	219° C	220° C
70%	225° C	225° C	226° C
80%	231° C	231° C	233° C
90%	242.5° C	241° C	244° C
Point d'ébullition final	268° C	265° C	270° C
Résidu en % en vol.	1.5	1.6	1.6
Perte à la dist. en % en vol.	0.2	0.2	0.2
Distillat —200° C en % en vol.	7.5	13.5	15.0
—250° C ,,	96.0	94.5	93.5
Index-figure	218	217	218
Viscosité en centipoises à 20° C	1.79	1.76	
Tendance à la form. de suie	7—8	5—6	

Le produit raffiné provenant de cette ré-extraction s'élevait à $100 \cdot \frac{0.868 - 0.825}{0.868 - 0.818} \cdot \frac{0.818}{0.825} = 85.3\%$, calculé par rapport au premier produit raffiné, ce qui correspond à 68.8% du distillat de kérosène de Californie original.

Un autre échantillon de distillat de kérosène de Californie donna les résultats suivants par traitement à l'aide de 150% en vol. (257% en poids) d'SO_2 liq., suivant le système de l'équilibre, sous la tension de vapeur de 1 Ata.

	Kérosène	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.826	0.814	0.887
Flashpoint P.M.	53° C	53° C	54° C
Couleur en mM Stammer	225	w.w.	12
A en % en poids	20.2	8.9	72.1
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.806	0.806	0.809
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	167° C	170° C	164° C
Dist. de 10% en vol.	189° C	189.5° C	182° C
20%	197° C	198.5° C	194° C
30%	204° C	205.5° C	201° C
40%	210.5° C	212° C	208° C
50%	217° C	218° C	215° C
60%	224° C	224° C	222° C
70%	231° C	231.5° C	230° C
80%	240° C	240° C	240° C
90%	254° C	254° C	253° C
Point d'ébullition final	284° C	284° C	290° C
Résidu en % en vol.	1.4	1.5	1.4
Perte à la dist. en % en vol.	0.4	0.2	0.2
Distillat —200° C en % en vol.	25.0	22.0	29.0
—250° C „	88.0	88.0	88.5
Index-figure		219	
Viscosité en centipoises à 20° C		1.70	
Tendance à la form. de suie		6—7	

Propriétés à la combustion du prod. raff. dans lampe Hinks no. 2

Candlepower initial	32.5 H.C.
Consommation au cours de la 1re heure	83 grammes
Candlepower final	20.2 H.C.
„ „ /Candlepower initial	61.8%
„ moyen	28.6 H.C.
Consommation moyenne par heure	75.5 grammes
„ „ „ „ /H.C.	2.64 „
Sensibilité au courant d'air	bonne
Condition de la mèche et du tuyau	bonne
Couleur de la flamme	blanche
Indice de suie	5

Rendement en prod. raff.: $100 \cdot \frac{0.887 - 0.826}{0.887 - 0.814} \cdot \frac{0.814}{0.826} = 82.3\%$.

Un échantillon analogue d'un distillat de kérosène de Califor-

nie donna les résultats suivants après traitement par 300% en vol. (514% en poids) d'SO_2 liq. (syst. de l'équil. et 1 Ata).

	Kérosène	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.826	0.811	0.878
Flashpoint P.M.	54° C	51° C	44° C
Couleur en mM Stammer	225	w.w.	30
A en % en poids	20.0	6.0	61.6
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.806	0.806	0.821
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	160° C	167° C	150° C
Dist. de 10% en vol.	184° C	186° C	168° C
20%	194° C	196° C	179° C
30%	202° C	203° C	191° C
40%	210° C	211.5° C	200° C
50%	218° C	218.5° C	208.5° C
60%	223.5 °C	224° C	216.5° C
70%	230° C	231° C	227° C
80%	239° C	239° C	237° C
90%	251.5° C	252° C	252.5° C
Point d'ébullition final	281° C	285° C	287° C
Résidu en % en vol.	1.6	1.5	1.3
Perte à la dist. en % en vol.	0.2	0.2	0.2
Distillat —200° C en % en vol.	27.5	25.0	40.0
—250° C „	89.5	89.0	89.0
Index-figure		219	
Viscosité en centipoises à 20° C		1.66	
Tendance à la form. de suie		4	

Rendement $100 \cdot \frac{0.878 - 0.826}{0.878 - 0.811} \cdot \frac{0.811}{0.826} = 76.2\%$.

Beaucoup de kérosènes riches en hydrocarbures aromatiques furent traités par l'SO_2 liq. suivant le principe du contre-courant. Voici quelques résultats qui furent obtenus:

Distillat de Kérosène No. 1.

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.851	0.815	0.901
Flashpoint	39° C	41° C	39° C
Couleur en mM Stammer	100	w.w.	40
Aromatiques en % en poids	40.4	11.6	74.5
P. sp./15° C excempt d'arom.	0.804	0.804	0.806
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	139° C	143° C	138° C
Dist. de 10% en vol.	163° C	172° C	159° C
20%	180° C	191.5° C	172.5° C
30%	201° C	212° C	190° C
40%	219.5° C	226.5° C	211° C
50%	233° C	238° C	230° C
60%	243° C	247.5° C	242° C
70%	253.5° C	257.5° C	251.5° C
80%	264° C	268° C	261° C
90%	278° C	282° C	273° C
Point d'ébullition final	301° C	302° C	302° C
Résidu en % en vol.	1.5	1.6	1.3
Perte à la distillation en % en vol.	0.2	0.2	0.2
—175° C en % en vol.	17.0	12.5	22.5
—200° C „ „ „ „	29.5	25.0	34.0
—250° C „ „ „ „	67.0	63.0	68.5
Viscosité en centipoises à 20° C	1.75	1.96	1.61
Tendance à la form. de suie	—	9	—
Rendement en % en poids	—	55.7	44.3

Distillat de kérosène No. 2.

P. sp./15° C	0.854	0.814	0.902
Flashpoint P.M.	39° C	41° C	40° C
Couleur en mM Stammer	95	w.w.	25
Aromatiques en % en poids	43.0	11.6	74.0
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.802	0.802	0.804
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	138° C	144° C	138° C
Dist. de 10% en vol.	164° C	170° C	160° C
20%	180.5° C	193° C	176° C
30%	201° C	212° C	195° C
40%	220° C	226° C	214.5° C
50%	233° C	237° C	229° C

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
60%	242.5° C	247° C	240° C
70%	251° C	256° C	250° C
80%	262° C	267° C	260° C
90%	276° C	282° C	273° C
Point d'ébullition final	303° C	305° C	304° C
Résidu en % en vol.	1.5	1.6	1.3
Perte à la distill. en % en vol.	0.3	0.2	0.2
—175° C en % en vol.	17.0	12.5	19.0
—200° C „	29.5	24.0	32.0
—250° C „	69.5	64.0	70.0
Viscosité en centipoises à 20° C	1.74	1.94	1.65
Tendance à la form. de suie	—	9	—
Rendement en % en poids	—	52.0	48.0

Distillat de kérosène No. 3.

P. sp./15° C	0.844	0.807	0.898
Flashpoint P.M.	56° C	57° C	55° C
Couleur en mM Stammer	125	w.w.	65
Aromatiques en % en poids	38.8	10.4	75.0
P. sp./15° C exempt d'arom	0.797	0.797	0.801
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	172° C	177° C	165° C
Dist. de 10% en vol.	186° C	191° C	182° C
20%	193° C	197.5° C	191° C
30%	201° C	204° C	198° C
40%	207.5° C	210.5° C	206° C
50%	215° C	217° C	214° C
60%	223° C	224° C	224° C
70%	232° C	233° C	234° C
80%	244° C	245° C	246° C
90%	260.5° C	267° C	261° C
Point d'ébullition final	296° C	298° C	297° C
Résidu en % en vol.	1.4	1.5	1.3
Perte à la distillation	0.3	0.3	0.3
—200° C en % en vol.	29.0	24.5	33.0
—250° C „	85.0	83.0	84.0
Viscosité en centipoises à 20° C	1.62	1.77	1.59
Tendance à la form. de suie	—	7	—
Rendement en % en poids	—	56.7	43.3

Distillat de kérosène No. 4.

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.848	0.813	0.896
Flashpoint P.M.	37° C	39° C	37° C
Couleur en mM Stammer	90	w.w.	35
Aromatiques en % en poids	40.1	11.3	72.8
P. sp./15° C excempt d'arom.	0.801	0.801	0.802
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	137° C	141° C	136° C
Dist. de 10% en vol.	158.5° C	167° C	155° C
20%	175° C	186.5° C	167° C
30%	194.5° C	205° C	183.5° C
40%	213° C	221° C	206° C
50%	230° C	234° C	229° C
60%	242° C	244.5° C	239° C
70%	252° C	256° C	250° C
80%	262.5° C	267° C	260° C
90%	278° C	283° C	273° C
Point d'ébullition final	304° C	306° C	305° C
Résidu en % en vol.	1.4	1.5	1.3
Perte à la dist. en % en vol.	0.2	0.3	0.2
—175° C en % en vol.	20.0	14.0	25.5
—200° C „	33.0	27.5	37.5
—250° C „	68.5	66.5	70.0
Viscosité en centipoises à 20° C	1.68	1.89	1.53
Tendance à la form. de suie	—	9	—
Rendement en % en poids	—	55.4	44.6

Distillat de kérosène No. 5.

P. sp./15° C	0.850	0.815	0.895
Flashpoint P.M.	37° C	40° C	37° C
Couleur en mM Stammer	95	w.w.	35
Aromatiques en % en poids	40.5	12.3	71.2
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.802	0.803	0.804
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	137° C	140° C	135° C
Dist. de 10% en vol.	157.5° C	164.5° C	154° C
20%	174° C	184° C	166° C
30%	197° C	206° C	181° C
40%	218° C	224.5° C	208° C
50%	234° C	237° C	229° C

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
60%	244.5° C	247° C	242° C
70%	253.5° C	257° C	251° C
80%	264° C	267.5° C	261° C
90%	278.5° C	282° C	274° C
Point d'ébullition final	304° C	305° C	305° C
Résidu en % en vol.	1.4	1.5	1.3
Perte à la dist. en % en vol.	0.3	0.3	0.2
—175° C en % en vol.	20.5	15.0	26.0
—200° C „	22.0	27.0	37.5
—250° C „	66.5	63.5	69.0
Viscosité en centipoises à 20° C	1.72	1.92	1.56
Tendance à la form. de suie	—	9	—
Rendement en % en poids	—	54.0	46.0

Distillat de kérosène No. 6.

P. sp./15° C	0.861	0.818	0.912
Flashpoint P.M.	35° C	39° C	36° C
Couleur en mM Stammer	65	w.w.	5
Aromatiques en % en poids	42.2	9.3	75.1
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.808	0.809	0.810
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	129° C	137° C	130° C
Dist de 10% en vol.	162° C	178° C	163° C
20%	192° C	207° C	190° C
30%	218° C	228° C	213° C
40%	235° C	240° C	233° C
50%	246° C	249° C	244° C
60%	255° C	257° C	252° C
70%	262° C	265° C	259° C
80%	271° C	275° C	267° C
90%	283° C	287° C	279° C
Point d'ébullition final	307° C	307° C	306° C
Résidu en % en vol.	1.5	1.6	1.5
Perte à la dist. en % en vol.	0.2	0.1	0.2
—200° C en % en vol.	23.0	17.5	25.0
—250° C „	54.0	51.0	57.0
Index figure	236	242	232
Viscosité en centipoises à 20° C	1.96	2.19	1.95
Tendance à la form. de suie	—	9	—
Rendement en % en poids	—	51.5	48.5

DISTILLAT DE KÉROSÈNE No. 7.

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.845	0.808	0.898
Flashpoint P.M.	51° C	53° C	52° C
Couleur en mM Stammer	140	w.w.	10
Aromatiques en % en poids	39.6	11.2	75.8
P. sp./15° C (exempt d'arom.)	0.797	0.797	0.801
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	166° C	168° C	163° C
Dist. de 10% en vol.	183° C	185° C	176° C
20%	191° C	195° C	187° C
30%	198° C	202° C	196° C
40%	206° C	210° C	205° C
50%	215° C	218° C	217° C
60%	225° C	227° C	227° C
70%	234° C	237° C	237° C
80%	246° C	249° C	247° C
90%	262° C	266° C	261° C
Point d'ébullition final	301° C	301° C	299° C
Résidu en % en vol.	1.5	1.5	1.5
Perte à la dist. en % en vol.	0.2	0.2	0.2
—200° C „	32.5	27.5	35.0
—250° C „	84.0	81.0	82.0
Index figure	217	221	217
Viscosité en centipoises à 20° C	1.58	1.74	1.56
Tendance à la form. de suie	—	7	—
Rendement en % en poids	—	56.3	43.7

DISTILLAT DE KÉROSÈNE No. 8.

Poids sp./15° C	0.864	0.820	0.927
Flashpoint P.M.	65° C	67° C	69° C
Couleur en mM Stammer	75	w.w.	25
Aromatiques en % en poids	39.5	10.7	75.2
P. sp./15° C (exempt d'arom.)	0.814	0.812	0.818
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	184° C	188° C	181° C
Dist. de 10% en vol.	207° C	211° C	206° C
20%	218° C	220° C	217.5° C
30%	224.5° C	226° C	226° C
40%	233° C	232° C	234.5° C
50%	240° C	240° C	241° C

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
60%	246° C	247° C	247° C
70%	253.5° C	255° C	254.5° C
80%	263° C	265° C	262.5° C
90%	278° C	276° C	275° C
Point d'ébullition final	308° C	304° C	306° C
Résidu en % en vol.	1.6	1.8	1.6
Perte à la dist. en % en vol.	0.1	0.2	0.1
—200° C „	5.5	3.5	7.0
—250° C „	65.0	63.0	65.0
Viscoisté en centipoises à 20° C	2.05	2.34	1.92
Tendance à la form. de suie	—	8	—
Rendement en % en poids	—	55.9	44.1
Propriétés comme combustible (Lampe Hinks duplex no. 2)			
Candlepower initial		33.4 H.C.	
Consommation pendant la 1re heure		85 gr.	
Candle power final	Brûle	14.9 H.C.	Inutili-
„ „ „ /Candle pow. initial		44.6%	sable
Candle power moyen	très	26.2 H.C.	comme
Consommation moyenne par heure		71.4 gr.	huile
„ „ „ „ /H.C.	mal	2.72 „	lampante
Sensibilité au courant d'air		bonne	
Condition de la mèche et du tuyau		bonne	
Couleur de la flamme		blanche	
Index de suie		5	

Distillat de kérosène No. 9.

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.854	0.811	0.911
Flashpoint P.M.	57° C	60° C	59° C
Couleur en mM Stammer	100	w.w.	35
Aromatiques en % en poids	37.6	9.8	74.2
P. sp./15° C (exempt d'arom.)	0.804	0.803	0.811
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	171° C	177° C	167° C
Dist. de 10% en vol.	189.5° C	195° C	186° C
20%	199° C	205° C	198° C
30%	208° C	212° C	207° C
40%	216.5° C	220° C	217° C

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
50%	225° C	228° C	226° C
60%	234° C	235.5° C	236° C
70%	243° C	245° C	245.5° C
80%	254° C	256.5° C	254.5° C
90%	270° C	276° C	268° C
Point d'ébullition final	303° C	306° C	306° C
Résidu en % en vol.	1.6	1.6	1.6
Perte à la dist en % en vol.	0.2	0.1	0.1
—200° C en % en vol.	21.0	15.0	23.0
—250° C „	77.0	75.0	75.0
Viscosité en centipoises à 20° C	1.85	1.99	1.73
Tendance à la form de suie	—	6	—
Rendement en % en poids	—	54.2	45.8
Propriétés comme combustible (Lampe Hinks duplex no. 2)			
Candle power initial		33.4H.C.	
Consommation pendant la 1re heure		88.0 gr.	
Candle power final	Brûle	19.3H.C.	Inutili-
„ „ „ /Candle pow. initial		57.8%	sable
Candle power moyen	très	29.4H.C.	comme
Consommation moyenne par heure		79.1 gr.	huile
„ „ „ „ /H.C.	mal	2.69 „	lampante
Sensibilité au courant d'air		bonne	
Condition de la mèche et du tuyau		bonne	
Couleur de la flamme		blanche	
Index de suie		5	

Distillat de kérosène No. 10.

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.845	0.813	0.900
Flashpoint P.M.	55° C	53° C	58° C
Couleur en mM Stammer	125	w.w.	50
Aromatiques en % en poids	39.8	14.5	76.1
P. sp./15° C (exempt d'arom.)	0.802	0.800	0.808
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	172° C	177° C	170° C
Dist. de 10% en vol.	183° C	188° C	181.5° C
20%	189° C	195.5° C	189° C
30%	196° C	201° C	197° C

	Distillat	Prod. raff.	Extrait
40%	203° C	207.5° C	204° C
50%	211° C	215° C	216° C
60%	220° C	222° C	224° C
70%	228° C	231° C	234° C
80%	240° C	243° C	246° C
90%	257° C	260° C	260.5° C
Point d'ébullition final	287° C	293° C	294° C
Résidu en % en vol.	1.5	1.6	1.5
Perte à la dist. en % en vol. . . .	0.2	0.1	0.2
—200° C en % en vol.	35.0	28.5	34.5
—250° C „	86.5	84.5	83.0
Viscosité en centipoises à 20° C . .	1.54	1.73	1.51
Tendance à la form de suie	—	7/8	—
Rendement en % en poids	—	60.8	39.2
Propriétes comme combustible (Lampe Hinks duplex no. 2)			
Candle power initial		33.5H.C.	
Consommation pendant la 1re heure		87.0 gr.	
Candle power final	Brûle	19.7H.C.	Inutili-
„ „ „ /Candle pow. initial		58.8%	sable
Candle power moyen	très	28.9H.C.	comme
Consommation moyenne par heure .		77.1 gr.	huile
„ „ „ „ /H.C.	mal	2.67 „	lampante
Sensibilité au courant d'air		bonne	
Condition de la mèche et du tuyau		bonne	
Couleur de la flamme		blanche	
Indice de suie		5	

En Résumé, on peut dire que les propriétés principales du produit raffiné et de l'extrait provenant de l'extraction par l'SO_2 liquide de *distillats de kérosène* (*pétrole lampant*), sont, généralement parlant, les suivantes:

En comparant ces propriétés à celles du produit initial on peut dire, que

la *teneur en hydrocarbures aromatiques* du *prod. raff.* est *plus faible*, de *l'extrait* est *plus élevée*;

la *teneur en oléfines* du *prod. raff.* est *plus faible*, de *l'extrait plus élevée*;

la *teneur en hydrocarb. aliphat.* du *prod. raff.* est *plus élevée*, de *l'extrait plus faible*;

la *teneur en naphtènes* du *prod. raff.* est *plus élevée*, de *l'extrait plus faible*;
le *poids spécifique* du *prod. raff.* est *plus faible*, de *l'extrait plus élevé*;
la *couleur* (*en mM Stammer*) du *prod. raff.* est *plus élevée*, de *l'extrait plus basse*;
la *stabilité de la couleur* du *prod. raff.* est *meilleure*, de *l'extrait moins bonne*;
les *propriétés combustibles* du *prod. raff.* sont *meilleures*, de *l'extrait moins bonnes*;
les *teneurs en S, O et N* du *prod. raff.* sont *moindres*, de *l'extrait supérieures*;
la *viscosité* du *prod. raff.* est *plus élevée*, de *l'extrait moindre*;
la *volatilité* du *prod. raff.* est *moindre, celle* de *l'extrait plus élevée*;
le *H.U.C.* du *prod. raff.* est *moindre, celui* de *l'extrait plus élevé.*

3. L'extraction par l'SO_2 liquide de mélanges d'hydrocarbures constituants d'huile de graissage.

L'extraction par l'SO_2 liquide du kérosène a lieu, principalement, en pratique pour l'obtention de pétrole lampant à bonnes propriétés combustibles. L'extrait riche en hydrocarbures aromatiques peut être utilisé dans des buts différents (voir la bibliographie).

Les huiles de graissage peuvent également être considérablement améliorées par l'extraction à l'SO_2 liq. Les „propriétés lubrifiantes" s'améliorent, les substances résineuses et asphaltiques sont éliminées avec les hydrocarbures aromatiques, la courbe température — viscosité et l'indice de viscosité [1]) s'améliorent, etc. Le produit raffiné a un poids spécifique plus favorable, une meilleure couleur, une meilleure stabilité de la couleur, un résidu — Conradson plus favorable et il en est de même de l'indice de goudron, de la constante viscosité — poids spécifique, de la stabilité du film [2]),

[1]) Cet indice donne le rapport entre la viscosité de l'huile de graissage à la température de régime et la viscosité de cette huile à la température de mise en marche.

[2]) On obtient une grande stabilité des huiles pour moteurs à l'égard de la décomposition pendant l'usage, grâce au traitement des huiles riches en naphtènes par l'SO_2 liq.

etc. Aussi le processus d'extraction par l'SO_2 liq. et d'une manière générale les processus d'extraction sélective constituent-ils des procédés précieux pour la fabrication d'huiles de graissage destinées aux buts les plus variés, ce qui est devenu de la plus haute importance depuis le développement des machines modernes.

Toutes sortes d'huiles de graissage peuvent être préparées à partir de diverses matières premières par extraction à l'SO_2 liq. ou des modifications de ce procédé d'extraction, depuis les huiles d'essieu les plus légères aux huiles de cylindre les plus lourdes. Le procédé d'extraction par l'SO_2 liq. a également une grande valeur pour la préparation de diverses huiles pour moteurs (p.e. pour automobiles et avions), des huiles pour turbines, pour transformateurs, pour disjoncteurs, etc. Le même procédé d'extraction sélective par l'SO_2 peut même être employé avec fruit pour la fabrication des huiles médicinales (paraffine liquide).

Les combinaisons sulfurées sont extraites en grande partie des huiles par ce procédé d'extraction, ainsi que cela résulte des recherches ci-dessous:

Teneur en soufre en % en poids

	de l'huile initiale	du produit raffiné
Distillat de kérosène Mexicain	0.25	0.06
„ „ „ „	0.46	0.15
Distillat d'huile shisteuse	0.27	0.07
Distillat de kérosène Perse	0.14	0.06
„ „ „ du Texas	0.12	0.03
„ „ „ Mexicain	1.12	0.30
„ „ „ „	0.94	0.23
„ „ „ „	0.81	0.22
„ „ „ „	1.15	0.13
Distillat d'huile de graissage Mexicaine . . .	2.15	0.45
„ „ „ „ „	1.96	0.29
„ „ „ „ „	1.43	0.17

Comme cela a déjà été dit à la page 18, il n'est évidemment pas toujours nécessaire, pour fixer les résultats de l'extraction d'une huile dans un diagramme triangulaire, d'opérer suivant la méthode

synthétique que nous avons décrite en détail dans ce qui précède (détermination de la température de saturation) et connaissance de la teneur en A. On peut suivre également la méthode analytique; les lignes binodales et les lignes de conjugaison peuvent être établies grâce à d'autres propriétés du produit raffiné et de l'extrait, à savoir le p. sp., l'indice de réfraction spécifique, etc.

Les résultats de l'étude de deux huiles de graissage d'huile brute de Miri (Bornéo) seront décrits dans ce qui va suivre; ils ont été obtenus par la méthode „analytique", dans laquelle le p. sp. a servi de base pour la désignation des composants.

1. *Distillat léger d'huile de graissage provenant d'huile brute de Miri.*

Propriétés de ce distillat:

P. sp./15° C	0.9726
Flashpoint P.M.	163° C
Point de congélation	inférieur à —10° C
Couleur en mM Stammer (dilution 1 : 100 à l'essence de pétrole)	45
Viscosité à 30° C	10.3° Engler
„ à 50° C	3.36° „
„ à 70° C	1.87° „
„ à 100° C	1.33° „

Ce distillat fut traité à +15° C par l'SO_2 liq. Pour une dose de 3 fois 100% en vol. d'SO_2, nous avons obtenu un produit raffiné aux propriétés suivantes:

P. sp./15° C	0.9175
Flashpoint P.M.	160° C
Point de congélation	—8° C
Couleur en mM Stammer (dilution 1 : 100 à l'essence de pétrole)	145
Viscosité à 30° C	7.65° Engler
„ à 50° C	3.05° „
„ à 70° C	1.81° „
„ à 100° C	1.29° „

L'extrait obtenu avait un p. sp./15° C de 0.9977 et une viscosité à 50° C de 3.85° Engler. Le rendement en produit raffiné était donc de 29.5% en poids.

Le traitement par 4 fois 100% en vol. d'SO_2 fournit un produit raffiné aux propriétés suivantes:

P. sp./15° C	0.9091
Flashpoint P.M.	166° C
Point de congélation	inférieur à —10° C
Couleur en mM Stammer (dilution 1 : 100 à l'essence de pétrole)	285
Viscosité à 30° C	7.09° Engler
„ à 50° C	2.81° „
„ à 70° C	1.79° „
„ à 100° C	1.32° „

La viscosité du produit raffiné par l'SO_2 de l'huile de graissage est en général *plus faible* que celle du produit de départ, contrairement à ce que nous avons vu pour les extractions de lampant (kérosène).

Afin d'établir le diagramme triangulaire en question, l'huile fut introduite dans un mélangeur d'essai à +15° C. L'addition de l'SO_2 eut lieu en plusieurs fois et après chaque mélange nous avons attendu avant de soutirer l'extrait que la démixtion ait eu lieu le plus parfaitement possible. Après chaque addition d'SO_2 suivie de démixtion, il fut procédé à la prise d'échantillons du raffinat et de l'extrait. C'est ainsi que la composition complète des phases du mélangeur put être connue et que la région de démixtion du système NA — A — SO_2 put être établie, il est vrai d'une manière pas très précise. À l'aide des poids spécifiques des échantillons prélevés du raffinat et de l'extrait, il fut possible d'établir, via les rendements en volume théoriques, les volumes de produit raffiné et d'extrait qui se formaient à partir d'un volume connu de substance initiale. Les volumes totaux (y compris donc l'SO_2) pouvaient être lus au travers de fenêtres installées dans la paroi du mélangeur, de sorte que le pourcentage d'SO_2 était connu dans le produit raffiné et l'extrait correspondant.

Voici quelques données relatives aux équilibres en question établis dans le mélangeur susdit à +15° C.

	SO_2 ajouté en % en vol.	P. sp./15° C		Rendement en prod. raff.	
		Prod. raff.	Extrait	calculé	trouvé
a)	100	0.9500	1.0043		
	+ 50	0.9341	1.0073		
	+ 50	0.9240	0.9953		
	+ 92.5	0.9152	0.9770	28.2%	27.8%
	(total 292.5)				
b)	85	0.9540	0.9950		
	+ 97.5	0.9290	1.0060		
	+ 92.5	0.9170	0.9880		
	+125	0.9104	0.9690	24.2%	24.3%
	(total 400)				

Le rendement est faible, ainsi qu'on peut le voir. Le p. sp. de l'extrait passe par un maximum. Pour le rendement il n'est pas avantageux d'opérer la première fois avec moins de 150% en vol. d'SO_2 environ, si on désire obtenir un premier extrait aussi lourd que possible.

Il n'est pas tellement aisé de voir à l'allure du poids spécifique de l'extrait, jusqu'à quel point le raffinage du produit raffiné a été poussé. À l'extrait le plus lourd correspond un produit raffiné à p. sp./15° C = ± 0.940.

En général la viscosité des huiles de graissage d'abaisse dans une notable mesure par extraction à l'SO_2 liq. Pour les huiles de graissage de Bornéo cet abaissement n'est pas aussi important, surtout pour les viscosités inférieures; il est plus marqué pour les viscosités supérieures.

La fig. 21 rend compte des résultats de l'examen du distillat de l'huile de graissage qui fut traité dans le mélangeur à 15° C. Les points qui s'y trouvent indiqués sont les résultats de deux expériences, l'une avec 82.5 + 109 + 147.5% en vol d'SO_2 (points ⊙), l'autre avec 100 + 50 + 50 + 92.5% en vol. d'SO_2 (points ⊡).

Les composants „aromatiques" et „non-aromatiques" sont choisis arbitrairement, de telle façon que tous les raffinats et les extraits soient situés entre les deux en ce qui concerne le p. sp. Il est sans importance pour les relations à l'intérieur du triangle, que les „composants" purs se trouvent oui ou non au sommets

de celui-ci. La ligne PQR limite la région de démixtion; A est la matière première. La tangente BDC indique l'extrait le plus lourd qui puisse être obtenu (p. sp./15° C: 1.008). La ligne QS joint les milieux des lignes de conjugaison. L'allure régulière de cette

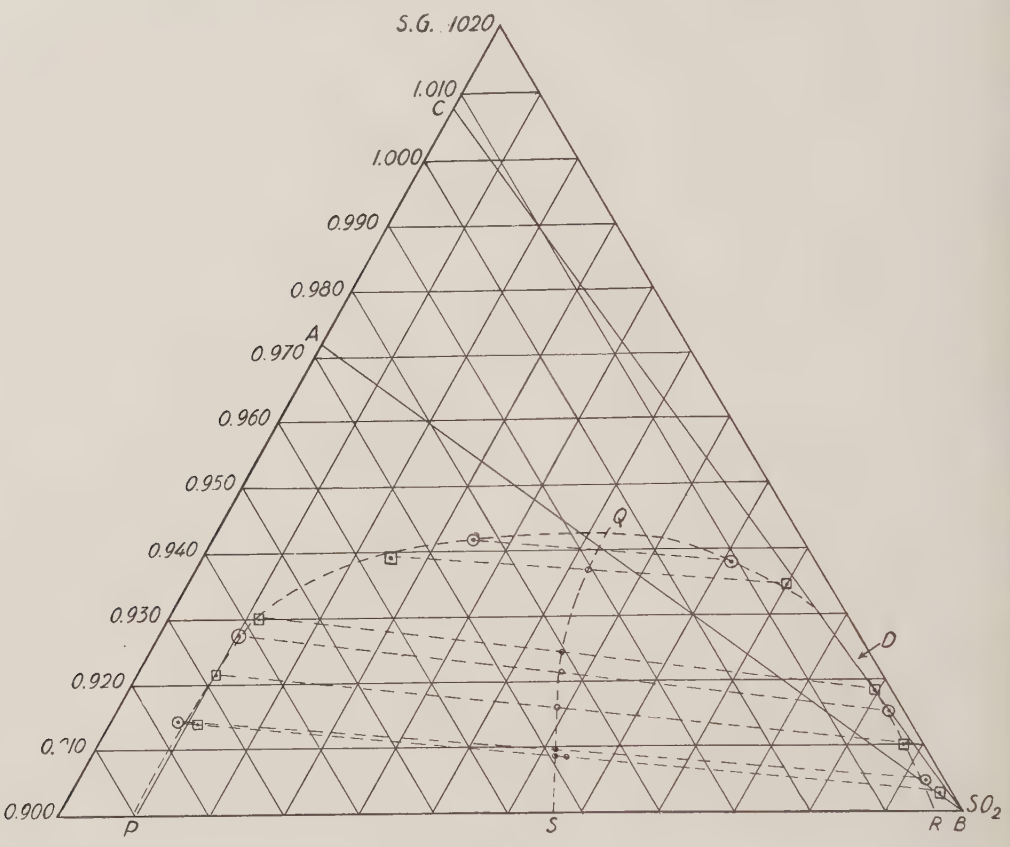

Fig. 21.

courbe montre que les données ont entr'elles une bonne concordance. Les points du triangle marquent des rapports *en volume.*

2. *Distillat plus lourd d'huile de graissage provenant d'huile brute de Miri.*

Ses propriétés étaient les suivantes:

P. sp./15° C.	0.9820
Flashpoint P.M.	182° C

Point de congélation	—3.5° C
Couleur en mM Stammer (dilution 1 : 100 à l'essence de pétrole)	20
Viscosité à 30° C	22.9° Engler
„ à 50° C	5.53° „
„ à 70° C	2.46° „
„ à 100° C	1.47° „

Ce distillat fut traité à +15° C et à +20° C par l'SO_2 liq. En le traitant par 4 fois 100 vol. % d'SO_2 à + 15° C, nous avons obtenu un produit raffiné aux propriétés suivantes:

P. sp./15° C	0.9224
Flashpoint P.M.	185° C
Point de congélation	inférieur à —10° C
Couleur en mM Stammer (dilution 1 : 100 à l'essence de pétrole)	130
Viscosité à 30° C	13.2° Engler
„ à 50° C	4.31° „
„ à 70° C	2.28° „
„ à 100° C	1.43° „

L'extrait obtenu en même temps avait un p. sp./15° C de 1.0098 et une viscosité à 50° C de 6.85° Engler. Le rendement en produit raffiné était de 29.9% en poids.

En traitant le même distillat mais à +20° C par 4 fois 100% en vol. d'SO_2, nous avons obtenu un produit raffiné aux propriétés suivantes:

P. sp./15° C	0.9223
Flashpoint P.M.	179° C
Point de congélation	—7° C
Couleur en mM Stammer (dilution 1 : 100 à l'essence de pétrole)	110
Viscosité à 30° C	13.1° Engler
„ à 50° C	4.29° „
„ à 70° C	2.24° „
„ à 100° C	1.39° „

L'extrait correspondant avait un p. sp./15° C de 1.0025 et une viscosité à 50° C de 6.83° Engler. Le rendement en produit raffiné était de 24.0% en poids.

Quelques essais d'équilibre au mélangeur donnèrent les résultats suivants:

	SO_2 ajouté en % en vol.	P. sp./15° C		Rendement en prod. raff.	
		Raffinat	Extrait	calculé	trouvé
a)		*à +15° C*			
	100	0.9623	1.0089		
	+100	0.9419	1.0137		
	+100	0.9303	0.9993		
	+100	0.9223	0.9846	25.6	22.7
	(total 400)				
b)		*à +20° C*			
	100	0.9631	1.0027		
	+100	0.9419	1.0118		
	+100	0.9297	0.9954		
	+100	0.9217	0.9815	24.7	22.9
	(total 400)				
c)	85	0.9668	1.0029		
	+ 54	0.9504	1.0154		
	+ 57	0.9383	1.0105		
	(total 196)				

À part le fait que les extraits sont un peu plus légers à 20° C et que, par suite de cela, les rendements sont un peu moins favorables, il n'y a pas de différence appréciable entre les extractions à +15° C et à +20° C.

La fig. 22 représente la région de démixtion et quelques lignes de conjugaison du distillat plus lourd de l'huile de graissage de Miri.

Lors du traitement de cette huile par l'SO_2 liq., il se présenta une difficulté.

En poursuivant les extractions, le produit raffiné devint de plus en plus trouble dans le mélangeur. Lorsqu'un échantillon de ce produit raffiné était complètement privé d'SO_2, le trouble disparut. L'eau n'était pas la cause de ce trouble. Les points de congélation bas de cette huile, ainsi que le fait que le trouble présenté dans le mélangeur était à peu près aussi prononcé à 20° C qu'à 15° C, rendaient peu probable une séparation de cire de paraffine. La cause du phénomène résidait dans la formation d'une émulsion du mélange SO_2 — extrait dans le produit raffiné. Le trouble devint de plus en plus marqué en poursuivant l'extraction (donc pour des quantités croissantes d'SO_2), car la diminu-

tion de la solubilité réciproque a pour effet d'augmenter la stabilité de l'émulsion.

Comme conséquence de ce qui vient d'être dit, la fig. 22 présente une région de démixtion, qui, comparée à celle de la fig. 21, a un tout autre aspect. Elle s'est contractée notablement du côté

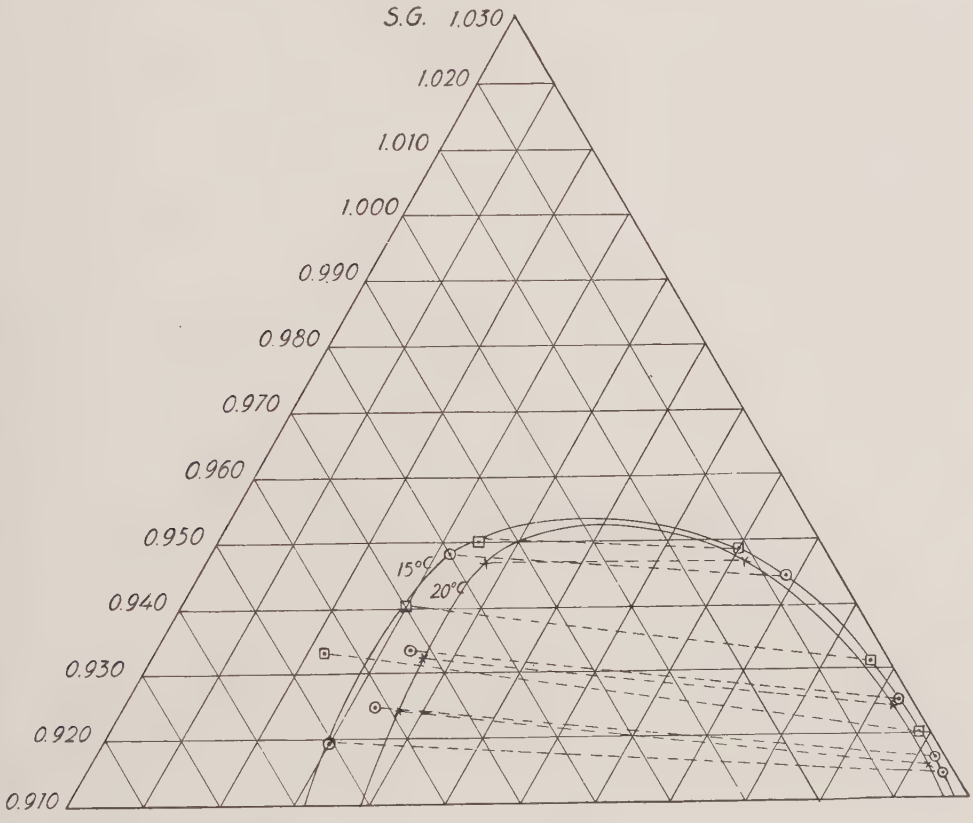

Fig. 22.

du produit raffiné, encore plus à 20° C qu'à 15° C. Cela peut être dû au fait que les échantillons examinés de la phase raffinée, renfermaient, outre l'SO_2 dissous, une certaine quantité d'SO_2 en émulsion, de sorte que les points se rapprochent du sommet SO_2; or cette composition trouvée ne correspond pas à la composition exacte de la phase du raffinat. La courbe de la fig. 22 n'indiquera donc pas la région de démixtion vraie.

Les recherches du domaine de la loi des phases appliquées à l'extraction par l'SO_2 liq. peuvent subir de grandes difficultés par suite de la formation d'émulsions entre les deux phases, ainsi que nous le verrons encore dans la Section suivante.

En traitant un mélange d'hydrocarbures par l'SO_2 liq. le rendement en produit raffiné devient évidemment plus petit à mesure que le rapport $\frac{\text{dissolvant}}{\text{huile}}$ devient plus grand.

Surtout pour l'extraction des huiles de graissage par l'SO_2 liq. on fait assez bien usage d'un solvant auxiliaire, p.e. le benzène. On obtient alors un produit raffiné plus pauvre en A, au prix toutefois du rendement en produit raffiné. Ce dernier devient de plus en plus petit à mesure que le rapport $\frac{\text{benzène}}{SO_2}$ augmente [1]).

L'action de C_6H_6, lors du traitement des hydrocarbures d'huile de graissage par un mélange d'SO_2 et de C_6H_6, „s'explique" pratiquement comme suit:

Lors du traitement du mélange des hydrocarbures de l'huile de graissage par l'SO_2 liq., on obtient un produit raffiné, qui contient encore une certaine quantité d'aromatiques. Par l'addition de C_6H_6 lors de l'extraction, une partie des aromatiques en question se composera dans le produit raffiné de l'aromatique C_6H_6, qui peut être éliminé aisément, grâce à son faible point d'ébullition, en même temps que l'SO_2, au raffinat (ainsi qu'à l'extrait) de l'huile de graissage. Il en résulte un produit raffiné avec une plus faible teneur en aromatiques que si l'extraction avait eu lieu par l'SO_2 seul; toutefois le rendement en produit raffiné aura diminué.

Cette „explication" de l'action de C_6H_6 est simple, mais loin d'être complète. Vue d'après le principe de la loi des phases, l'action de C_6H_6 est naturellement beaucoup plus compliquée. L'équilibre entier du système en sera influencé notablement, ainsi que c'est en général le cas lors de l'addition de solvants auxiliaires aux processus d'extraction.

C'est pourquoi nous avons entrepris une étude de l'action réelle de C_6H_6 lors de l'extraction par l'SO_2 de mélanges d'hydrocarbures constituants d'huile de graissage.

---

[1]) Bibliographie No. 46.

4. Les systèmes: hydrocarbures non-aromatiques — hydrocarbures aromatiques — SO_2 liquide et hydrocarbures non-aromatiques — hydrocarbures aromatiques — benzène — SO_2 liquide.

Comme mélange NA — A nous nous sommes servis d'une huile d'essieu provenant d'une huile brute du Venezuéla.

Cette huile avait les poids spécifique et indice de réfraction suivants:

P. sp./15° C (d) 0.9232
Indice de réfraction n_D^{15} (n) 1.5142

La teneur en soufre était de 1.9% et la viscosité à 20° C: 7.0° Engler.

Les valeurs de d et de n conduisent à la réfraction spécifique $\frac{n-1}{d} = 0.5570$.

Afin d'établir aussi exactement que possible les composants NA et A, nous avons commencé, par une série d'extractions par l'SO_2 liq., à fixer l'E.T.M. Nous avons reconnu qu'il était possible d'obtenir cet extrait en traitant l'huile par 225% d'SO_2. Le produit raffiné, conjugué à cet extrait, fut encore extrait cinq fois par 100% en poids d'SO_2 [1]). Plusieurs mélanges de composition connue furent préparés à l'aide du produit raffiné (R_6) obtenu finalement et de l'extrait susdit (E_1); ces mélanges servirent à la détermination de d et de n. Ces mêmes valeurs furent calculées pour ces mélanges à l'aide de d et de $\frac{n-1}{d}$ de E_1 et de R_6. Pour d nous avons utilisé la formule:

$$\frac{1}{d} = \frac{x}{d_{E_1}} + \frac{1-x}{d_{R_6}}, \qquad (1)$$

où il est donc admis que le mélange ne subit ni contraction ni dilatation.

$\frac{n-1}{d}$ fut calculé à l'aide de la formule:

$$\frac{n-1}{d} = x\left(\frac{n-1}{d}\right)_{E_1} + (1-x)\left(\frac{n-1}{d}\right)_{R_6} \qquad (2)$$

[1]) Calculé par rapport à l'huile initiale.

x représente dans chaque formule $\frac{E_1 \text{ en } \% \text{ en poids}}{100}$ du mélange.

C'est de cette manière que furent obtenues les valeurs du tableau VII.

Tableau VII.

Huile	x	d		n	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{1}{d}$
		déterm.	calc.	déterm.	déterm.	calc.	
R_6	0	0.8774	—	1.4825	0.5499	—	1.1398
Mél. I .	0.2145	0.9046	0.9047	1.5020	0.5549	0.5548	1.1044
Mél. II .	0.3841	0.9275	0.9275	1.5181	0.5586	0.5587	1.0776
Mél. III .	0.6589	0.9669	0.9670	1.5461	0.5648	0.5649	1.0343
Mél. IV .	0.8004	0.9888	0.9888	1.5618	0.5682	0.5682	1.0113
E_1	1	1.0212	—	1.5850	0.5728	—	0.9793

On voit que les valeurs calculées et observées concordent dans les limites des erreurs d'observation, d'où il résulte que l'inverse du p. sp. (le volume spécifique) et la réfraction spécifique varient de façon linéaire avec les pourcentages en poids des parties constituantes des mélanges.

En portant les valeurs de $\frac{1}{d}$ et de $\frac{n-1}{d}$ dans un diagramme il faudra que ces points pour chaque mélange de E_1 et R_6 soient situés sur une droite passant par les points E_1 et R_6 (voir la fig. 23, points I—IV).

Si l'huile examinée se comportait par rapport à l'SO_2 comme un véritable mélange binaire des composants NA et A, il faudrait que tous les points correspondants de *tous* les produits raffinés et des extraits de cette huile soient situés sur cette ligne droite.

Afin d'obtenir *un produit raffiné aussi favorable que possible*, nous avons traité l'huile un grand nombre de fois par l'SO_2, notamment d'abord par 225% d'SO_2 et puis vingt fois par 100% d'SO_2 [1]). Après deux à quatre extractions nous avons chaque fois prélevé un échantillon de la couche du produit raffiné et soumis celui-ci à l'analyse; en même temps nous avons déter-

[1]) Calculé par rapport à l'huile initiale.

miné d et $\frac{n-1}{d}$ des extraits correspondants. Les résultats de cette série de déterminations sont réunis dans le tableau VIII, tandis que les points correspondants sont indiqués dans la fig.

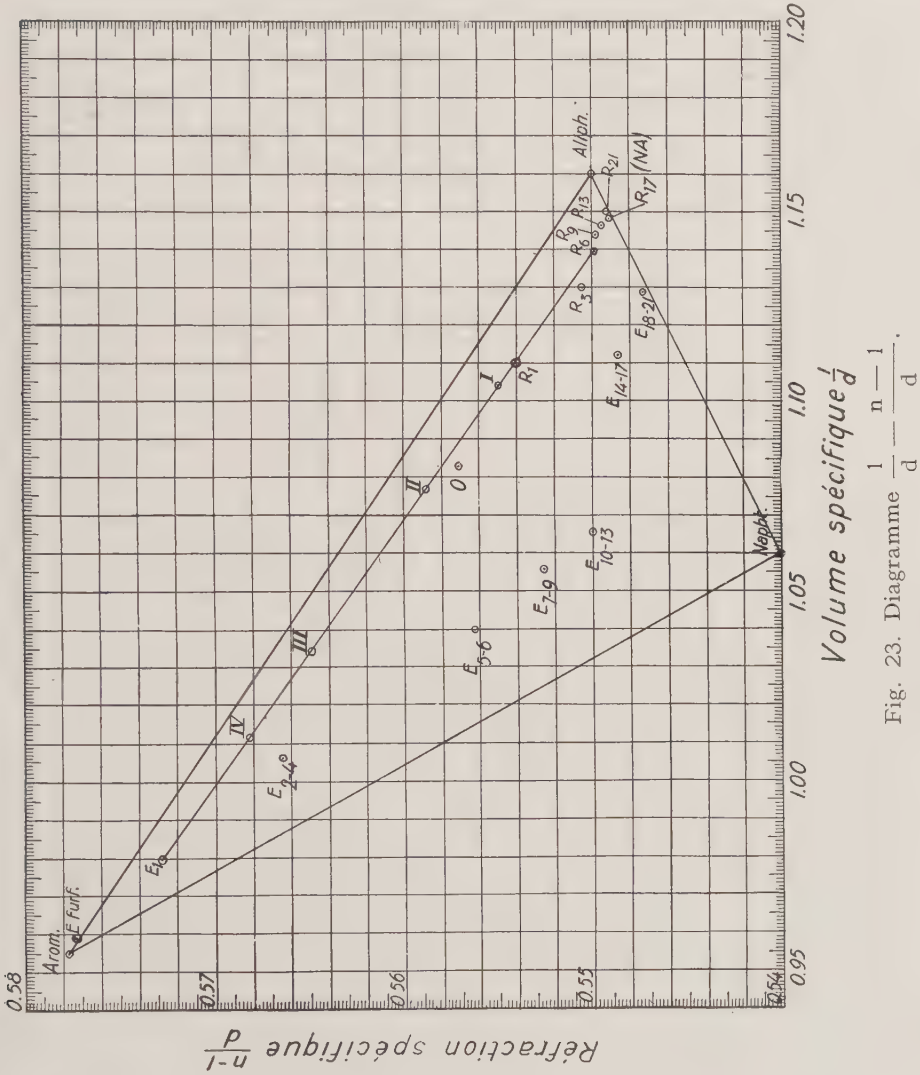

Fig. 23. Diagramme $\frac{1}{d} - \frac{n-1}{d}$.

23. O est l'huile initiale, tandis que R_3 p.e. représente le raffinat après trois extractions, E_{2-4} les extraits réunis de la 2ième, 3ième et 4ième extraction, etc.

Tableau VIII.

Huile	d	n	$\frac{n-1}{n}$	$\frac{1}{d}$
O	0.9232	1.5142	0.5570	1.0832
R_1	0.9006	1.4989	0.5540	1.1103
R_3	0.8847	1.4871	0.5505	1.1303
R_6	0.8774	1.4825	0.5499	1.1398
R_9	0.8742	1.4807	0.5497	1.1440
R_{13}	0.8724	1.4794	0.5494	1.1463
R_{17}	0.8706	1.4781	0.5490	1.1485
R_{21}	0.8696	1.4476	0.5491	1.1500
E_1	1.0212	1.5850	0.5728	0.9793
E_{2-4}	0.9941	1.5630	0.5664	1.0062
E_{5-6}	0.9619	1.5350	0.5562	1.0398
E_{7-9}	0.9472	1.5234	0.5526	1.0558
E_{10-13}	0.9384	1.5164	0.5501	1.0655
E_{14-17}	0.8992	1.4934	0.5486	1.1120
E_{18-21}	0.8890	1.4866	0.5472	1.1290

L'examen de ces résultats prouve que 21 extractions n'avaient pas encore conduit à un résultat final et que par conséquent les conditions auxquelles doit satisfaire un mélange binaire ne sont pas réalisées. La nature de E_{18-21} p.e. est tout-à-fait différente de celle de E_1. La réfraction spécifique de E_{18-21} est notamment *inférieure* à celle du produit raffiné R_{21}, et, d'une façon concordante, la réfraction spécifique de ce produit raffiné présente une tendance à se relever par traitement ultérieur par l'SO_2 liq. Par extraction très poussée on finit par extraire un produit ayant $\frac{n-1}{d}$ inférieur à la valeur correspondante pour les hydrocarbures aromatiques *et* pour les hydrocarbures aliphatiques. Le poids spécifique est cependant plus élevé que celui des „aliphatiques". Tout ceci prouve que l'huile n'est pas un mélange binaire de NA et A, mais qu'il y a lieu de tenir compte encore d'un troisième composant, à savoir les Naphtènes.

Les extraits qui furent encore obtenus en dernier lieu par extraction par l'SO_2 liq., ont moins d'importance pour l'étude en question. Il est cependant important que les extraits E_{2-4} sont déjà situés bien plus bas que la ligne E_1–R_6. Ils comprennent donc

déjà une quantité notable de Naphtènes. Si nous connaissions *exactement* les valeurs $\frac{n-1}{d}$ et d des trois composants A, NA et Naphtènes, on pourrait déduire de ces valeurs la composition d'un raffinat ou d'un extrait quelconque.

On peut supposer que la fig. 23 représente le diagramme ternaire des composants susdits. Si on construit notamment dans un triangle équilatéral, tel qu'on l'emploie généralement pour représenter des systèmes ternaires, des lignes de $\frac{1}{d}$ et $\frac{n-1}{d}$ constants, on obtient deux faisceaux de droites parallèles. On peut les poser alors perpendiculairement les unes aux autres par transformation, ce qui fait naître la fig. 23. Dans ces conditions le triangle n'est plus équilatéral, mais les côtés en sont restés droits après la transformation. Les sommets du triangle peuvent être indiqués avec une certaine approximation dans la fig. 23. Le point „Aliphatiques" sera situé près de R_{21}. L'approximation est plus difficile à réaliser pour le sommet Aromatiques. E_1 fut encore traité à cet effet par du furfurol. Il fut obtenu ainsi un extrait d = 1.0428 $\left(\text{donc } \frac{1}{d} = 0.9590\right)$ et $\frac{n-1}{d} = 0.5774$. La teneur en aromatiques de cet extrait peut être évaluée à 98% environ grâce à d'autres déterminations. Le poids spécifique des Naphtènes est situé à peu près au milieu de celui des Aliphatiques et des Aromatiques de même volatilité [1]). La réfraction spécifique des Naphtènes est inférieure de 0.01 environ à celle des Aliphatiques. Il est possible de cette manière d'évaluer approximativement le sommet des Naphtènes. Il résulte en tout cas de la fig. 23 que la teneur en naphtènes de certains extraits est élevée.

Afin de ne pas compliquer cette recherche, nous avons admis provisoirement que l'huile minérale étudiée n'était qu'un mélange de deux composants. Nous devions nous demander dans ces conditions s'il fallait considérer de préférence le poids spécifique ou la réfraction spécifique comme mesure de la teneur en aromatiques, dans la conduite de l'huile vis-à-vis de l'SO_2 liq. ou d'un mélange de C_6H_6 et d'SO_2. Nous avons donné la préférence à la réfraction

---

[1]) Voir e.a. Engler-Höfer I page 116.

spécifique, étant donné qu'elle concorde assez bien pour les Aliphatiques et les Naphtènes, tandis qu'elle est notablement plus élevée pour les Aromatiques [1]). Le poids spécifique des Naphtènes est situé au contraire à peu près au milieu entre celui des Aliphatiques et des Aromatiques. En prenant donc la réfraction spécifique comme moyen de mesure, les Naphtènes seront donc comptés auprès du composant NA.

Le facteur $\frac{n-1}{d}$ comme mesure de la teneur en aromatiques ne pourra donc occasionner de cette manière de grands écarts [2]). Le fait subsiste néanmoins qu'en considérant l'huile minérale en question comme un système binaire, nous n'atteignons qu'une première approximation. La présence des Naphtènes rend le système huile minérale —SO_2 liquide au moins quaternaire. Nous ne pouvons donc pas nous attendre à ce que la simplification introduite fournisse toujours une adaptation parfaite aux exigences d'un système ternaire.

Nos déterminations font voir de plus, que $\frac{n-1}{d}$ pour R_{17} a à peu près la même valeur que pour l'extrait correspondant. Dans ces conditions nous avons admis comme valeur de $\frac{n-1}{d}$ pour le composant NA celle de R_{17}; pour le composant à 0% d'A nous aurons donc $\frac{n-1}{d} = 0.5490$. L'E.T.M. fut fixé à la teneur en aromatiques de 82.5%. Cet extrait (E_1) a $\frac{n-1}{d} = 0.5728$. La réfraction spécifique du composant A peut donc être calculée d'après la formule (2); on trouve 0.5778 et il en résulte alors en calculant pour l'huile initiale (O), avec $\frac{n-1}{d} = 0.5570$, une

---

[1]) Dans le cas présent on pourrait à peu près prendre pour $\frac{n-1}{d}$

des hydrocarbures aliphatiques	0.55
„ „ naphténiques	0.54
„ „ aromatiques	0.58

[2]) Sauf évidemment pour les extraits tels que p.e. E_{10-13}.

teneur en A de 27.8% et pour R_6, avec $\frac{n-1}{d} = 0.5499$, une teneur en A de 3.1%.

Il est très important ici d'établir aussi exactement que possible le composant A étant donné le but de cette recherche, notamment l'étude de l'influence, sur le système, du remplacement des hydrocarbures aromatiques de l'huile par l'hydrocarbure aromatique benzène.

Dans ce qui va suivre nous considérerons l'huile, ainsi que cela a été dit, tout simplement comme un mélange de A et de NA. En présence de l'SO_2 liq. et du benzène (B), nous avons donc affaire à un système quaternaire. Nous pourrions nous représenter ce système comme étant compris dans un tétraèdre, mais cela n'est pas tellement clair. En vue de la clarté nous donnerons la préférence à un prisme à base d'un triangle équilatéral. Les trois sommets de cette base indiquent alors les composants NA, A et SO_2; les sommets du triangle supérieur désignent NA, B et SO_2. Nous supposons que le rapport $\frac{B}{A+B}$ est représenté perpendiculairement à ces plans. Tous les points de l'arête, qui joint les sommets A et B, représentent donc des mélanges d'A et de B. La hauteur par rapport au plan de base représente le % en poids de B. Des sections parallèles au plan de base comprennent tous les complexes de même rapport $\frac{B}{A+B}$. On peut parler par conséquent du plan 50% de B. Il sera situé à mi-distance entre le plan de base et le plan supérieur.

L'avantage de ce mode de représentation vis-à-vis de celui du tétraèdre, réside dans le fait que, de cette manière, il est possible d'indiquer beaucoup plus clairement la façon de se comporter correspondante des deux composants aromatiques A et B. Chaque point de l'arête AB représente notamment un mélange d'hydrocarbures aromatiques, qui peut être considéré comme un seul composant, à savoir les „aromatiques totaux", pour la section parallèle au plan de base qui s'y rapporte [1]). Dans une pareille

[1]) Ceci n'est vrai que pour la détermination des binodales. Il ne peut pas en être ainsi pour la détermination des lignes de conjugaison, parcequ'il faut tenir compte de la possibilité de différentiation d'A et B

section nous pouvons nous attendre à une ligne binodale. Ces lignes binodales forment ensemble un plan binodal.

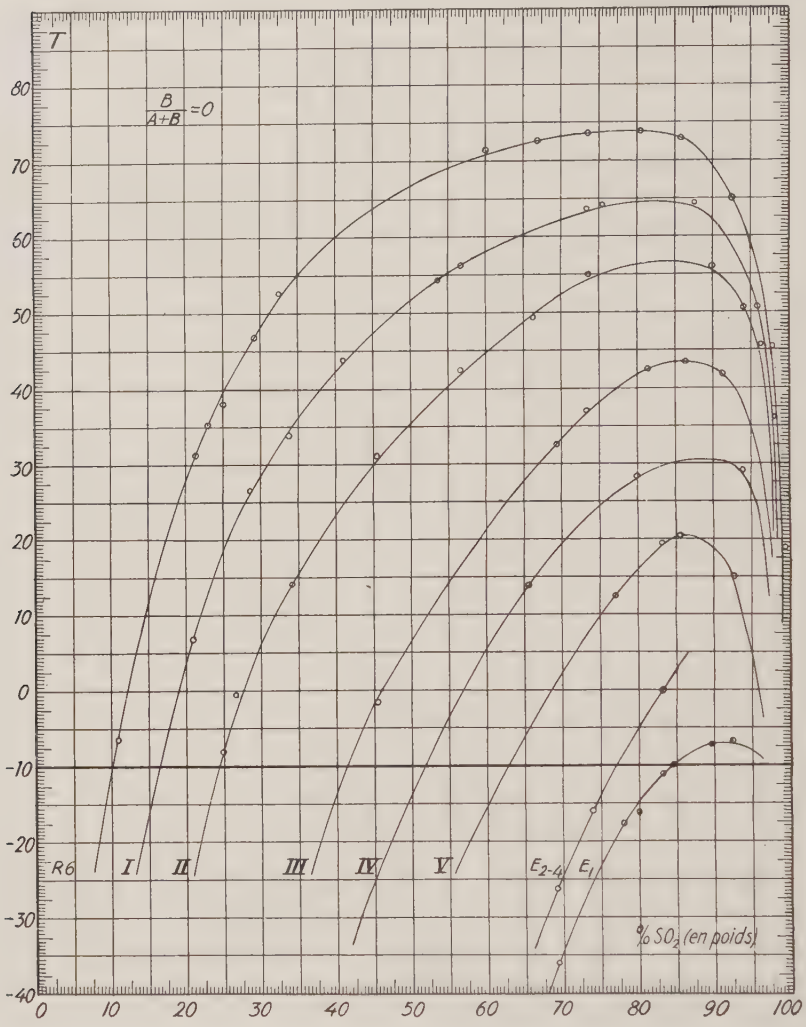

Fig. 24.

---

entre les deux phases; en d'autres termes il peut se faire qu'il y ait dans les phases conjuguées un autre rapport $\frac{B}{A+B}$ que celui du complexe correspondant.

Le plan binodal fut établi au cours de ces recherches, à l'aide de trois lignes binodales, notamment celles du plan à 0%, 50%

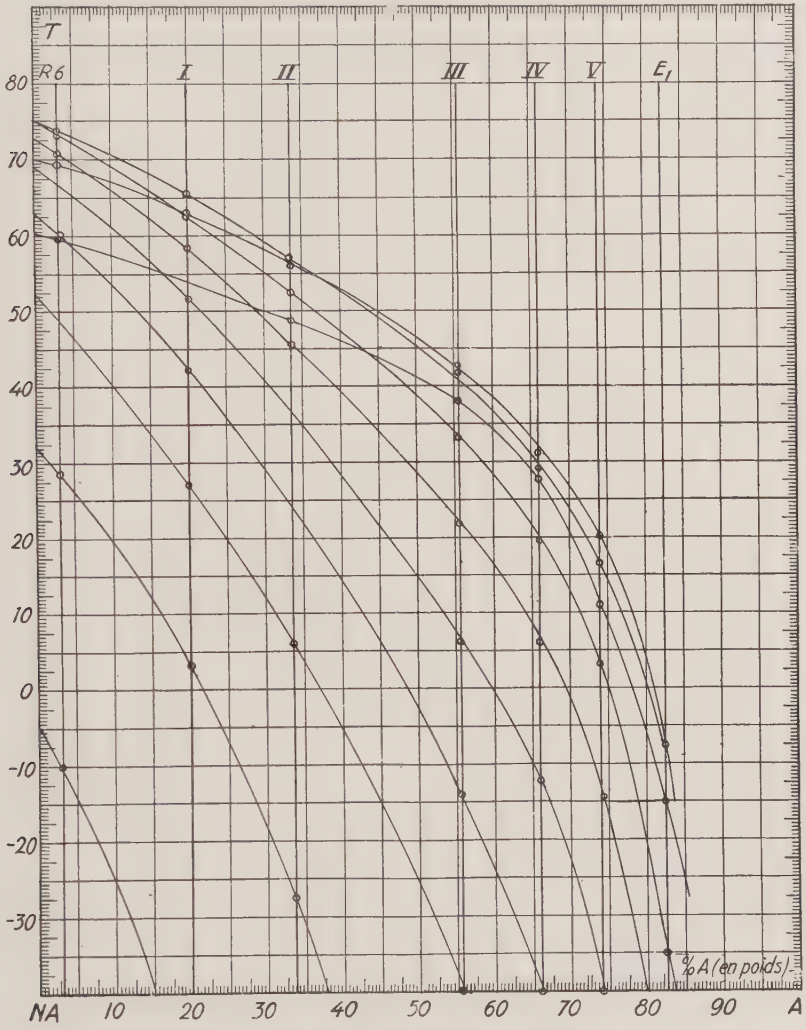

Fig. 25.

et 100% de B. Comme ces trois lignes ne présentaient que de petites différences entr'elles, nous pouvons estimer que ce plan est fixé avec une précision suffisante.

La détermination des *lignes binodales* fut effectuée de la même manière que celle qui fut indiquée lors des recherches concernant les distillats de kérosène; à l'aide de petits tubes scellés les températures de démixtion (de saturation) furent établies pour un

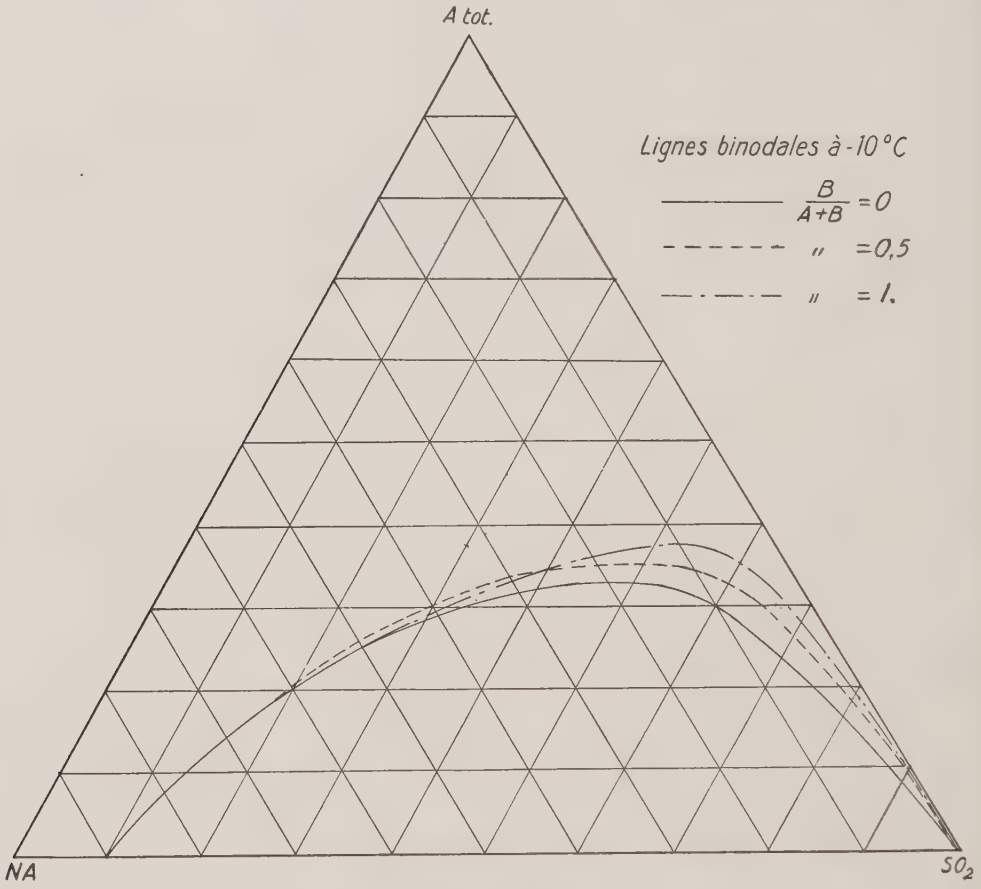

Fig. 26. Lignes binodales à —10° C.

nombre de mélanges NA—A—B par rapport au pourcentage d'SO_2 ajouté.

Le tableau IX réunit les résultats pour 0% de B par rapport aux „aromatiques totaux". Les mélanges NA—A furent préparés à l'aide de E_1 et de R_6.

Les chiffres du tableau IX ont été portés dans le diagramme de la fig. 24.

Tableau IX.

0% de B par rapport aux „aromatiques totaux".

R_6 A = 3.1%		I A=20.1%		II A = 33.6%		III A = 55.4%		IV A = 66.6%		V A = 73.9%		E_1 A = 82.5%	
$\%SO_2$ [1])	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C
10.7	—6.5	20.8	7.0	24.9	—8.0	45.5	—1.5	43.1	—30.5	77.0	15.5	69.6	—36.0
20.9	31.0	28.5	26.5	26.6	—0.5	69.4	32.5	65.3	14.0	83.5	19.5	78.0	—17.5
22.9	35.5	33.7	34.0	34.1	14.0	73.7	37.0	79.9	28.5	85.6	20.5	80.0	—16.0
24.9	38.0	41.3	44.0	45.2	31.0	81.5	42.5	94.27	29.0	92.6	15.0	83.1	—11.0
28.9	47.0	53.8	54.5	56.6	42.5	86.5	43.5					84.4	—10.0
32.5	52.5	56.5	56.0	66.3	49.5	91.2	42.0					89.4	— 7.5
60.6	71.5	73.9	63.5	74.0	55.0							92.5	— 7.0
67.3	72.5	75.5	64.0	90.0	56.0								
74.0	73.5	87.7	64.5	94.35	50.5								
80.5	74.0	96.0	50.5	96.67	43.0								
86.1	73.0	98.48	36.0										
92.7	65.0												
98.27	43.0												
99.50	19.0												

[1]) En pourcentage en poids, calculé par rapport au mélange total.

Ainsi que cela a été indiqué dans la section relative à l'extraction des kérosènes par l'SO_2 liq., un diagramme auxiliaire (fig. 25) fut déduit de celui-ci; c'est de là que fut construite alors la binodale (fig. 26).

Les points correspondants sont repris dans le tableau X.

Tableau X.

% SO_2 sur mél. total	% A sur (NA + A)	% A sur (NA + A + SO_2)	% NA sur (NA + A + SO_2)
10	3.1	2.8	87.2
20	26.5	21.2	58.8
30	42.0	29.4	40.6
40	53.5	32.1	27.9
50	65.0	32.5	17.5
60	73.2	29.3	10.7
70	78.2	23.5	6.5
80	82.0	16.4	3.6
90	83.0	8.3	1.7
95	83.5	4.2	0.8

Quelques points furent également établis de la courbe de démixtion de l'extrait E_{2-4}, car cet extrait ne peut certainement pas être considéré comme un mélange de E_1 et R_6, étant donné sa teneur plus élevée en naphtènes. Ces points sont consignés dans le tableau XI.

Tableau XI.

% SO_2	Température
69.5	—26° C
73.9	—16° C
82.6	0° C
(77.5)	(—10° C)

En portant ces chiffres dans la fig. 24, on constate que la forme de la ligne E_{2-4} s'écarte de celle des lignes des mélanges E_1 et R_6, notamment par une courbure légèrement plus forte à sa température maximum. Cet écart n'est cependant pas très prononcé. Un autre point est plus apparent.

Si nous calculons le pourcentage en aromatiques pour E_{2-4} à l'aide de $\frac{n-1}{d} = 0.5664$, nous trouvons 59.6%. L'emplacement de la ligne pour E_{2-4} dans la fig. 24 ne correspond pas du tout à ce pourcentage en aromatiques. E_{2-4} est situé entre les lignes V (73.9% A) et E_1 (82.5% en A). Si nous n'avions pas choisi $\frac{n-1}{d}$, mais d comme mesure de la teneur en aromatiques, la ligne pour E_{2-4} viendrait encore à se trouver dans une région à teneur en aromatiques trop élevée.

Il résulte donc de là que les naphtènes sont non seulement plus miscibles par eux-mêmes que les hydrocarbures aliphatiques avec SO_2 liquide, mais qu'ils augmentent encore la miscibilité des aliphatiques avec l'SO_2 [1]).

Pour 50% de B par rapport à A + B, les résultats des mesures ont été repris dans le tableau XII et représentés graphiquement par la fig. 27. Les points de —10° C sont mentionnés au bas du tableau XII. Sans faire usage d'un diagramme auxiliaire la binodale fut tracée par ces points (fig. 26).

Pour 100% de B par rapport à A + B, des mélanges furent préparés à l'aide de benzène et d'un produit raffiné dont $\frac{n-1}{d}$ était égal à 0.5498, ayant donc une teneur en A de 2.7%. Cela n'est donc pas tout-à-fait exact, car on ne travaille pas ainsi dans le plan à 100% de B. Nous avons observé cependant que la différence avec les deux autres lignes binodales était très faible surtout aux petites concentrations de A. Par conséquent l'erreur ne saurait être grande si on considère la binodale obtenue avec les mélan-

[1]) Voir Bibliographie No. 9.

En ce qui concerne la température critique de démixtion du système NA—SO_2 nous pouvons encore signaler qu'elle est située pour l'huile d'essieu étudiée entre celle qui fut trouvée pour les distillats de kérosène et celle des huiles de graissage plus lourdes, à savoir:

pour NA provenant des distillats de kérosène	45.5° C
„ „ „ de l'huile d'essieu	75° C
„ „ „ d'huile lubréfiante lourde	95° C

L'étendue de la région de démixtion de l'huile d'essieu est située pratiquement entre celle des kérosènes et des huiles lubréfiantes.

ges du produit raffiné susdit et le benzène, comme étant celle du plan à 100% de B.

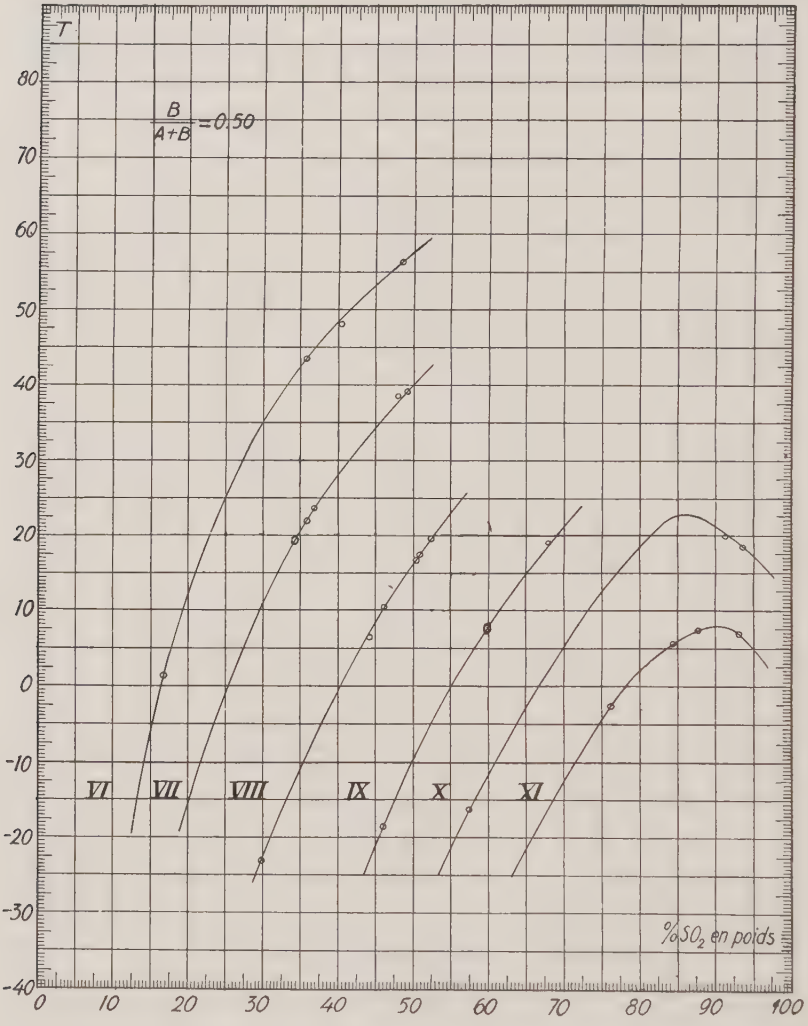

Fig. 27.

Le tableau XIII et la fig. 28 réunissent les résultats des déterminations [1]). À l'aide des courbes de démixtion obtenues on peut

[1]) Ainsi qu'il résulte des pourcentages en A susdits, le mélange XII

Tableau XII.

50% de B par rapport aux „aromatiques totaux".

VI Arom. tot. = 16.5%		VII Arom. tot. = 31.3%		VIII Arom. tot. = 51.0%		IX Arom. tot. = 70.5%		X Arom. tot. = 80.3%		XI Arom. tot. = 90.1%	
$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C
16.6	1.5	34.8	19.5	30.0	—23.0	46.1	—18.5	44.1	< —30.0	76.2	—2.5
35.8	43.5	35.8	22.0	44.3	6.5	59.8	7.5	57.5	—16.0	84.8	5.5
40.2	48.0	37.1	23.5	46.3	10.5	68.3	19.0	91.7	20.0	88.2	7.5
49.3	56.5	48.1	38.5	50.7	17.0			93.9	18.5	93.2	7.0
		49.5	39.0	50.8	17.5						
		58.1	> 40.0	52.5	19.5						
(14.0)	(—10)	(21.0)	(—10)	(35.7)	(—10)	(50.0)	(—10)	(60.7)	(—10)	(71.5)	(—10)

ges du produit raffiné susdit et le benzène, comme étant celle du plan à 100% de B.

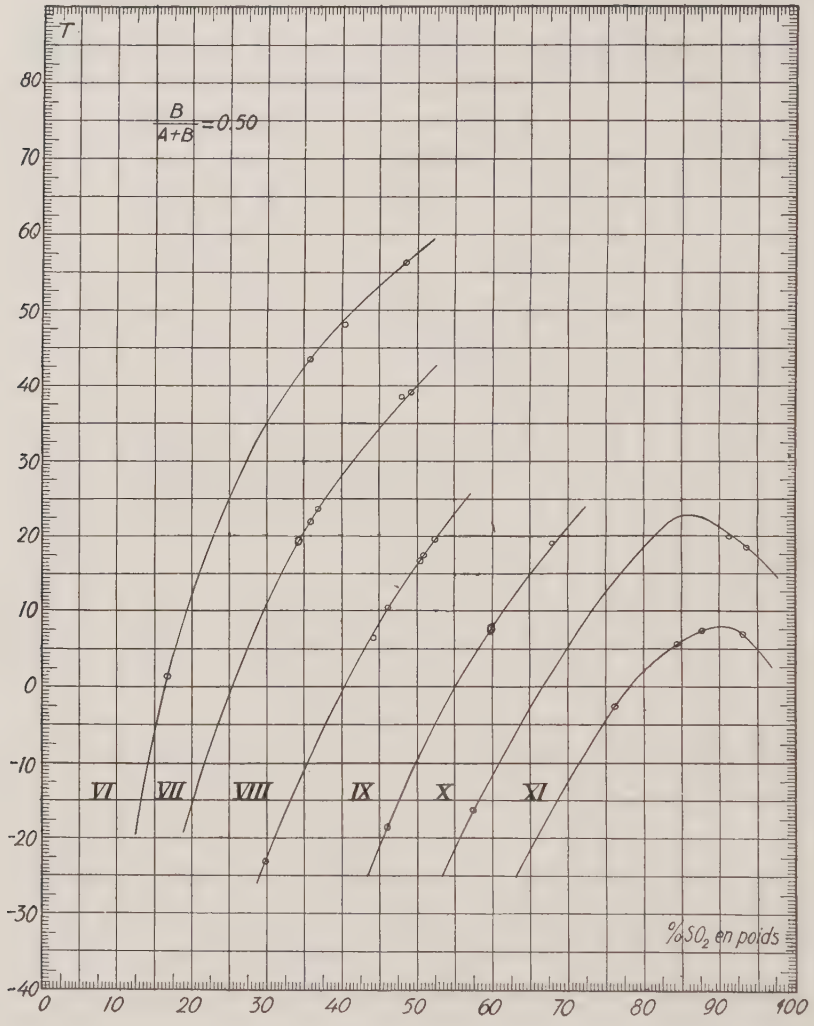

Fig. 27.

Le tableau XIII et la fig. 28 réunissent les résultats des déterminations [1]). À l'aide des courbes de démixtion obtenues on peut

[1]) Ainsi qu'il résulte des pourcentages en A susdits, le mélange XII

Tableau XII.

50% de B par rapport aux „aromatiques totaux".

VI Arom. tot. = 16.5%		VII Arom. tot. = 31.3%		VIII Arom. tot. = 51.0%		IX Arom. tot. = 70.5%		X Arom. tot. = 80.3%		XI Arom. tot. = 90.1%	
$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C
16.6	1.5	34.8	19.5	30.0	—23.0	46.1	—18.5	44.1	< —30.0	76.2	—2.5
35.8	43.5	35.8	22.0	44.3	6.5	59.8	7.5	57.5	—16.0	84.8	5.5
40.2	48.0	37.1	23.5	46.3	10.5	68.3	19.0	91.7	20.0	88.2	7.5
49.3	56.5	48.1	38.5	50.7	17.0			93.9	18.5	93.2	7.0
		49.5	39.0	50.8	17.5						
		58.1	> 40.0	52.5	19.5						
(14.0)	(—10)	(21.0)	(—10)	(35.7)	(—10)	(50.0)	(—10)	(60.7)	(—10)	(71.5)	(—10)

de nouveau déduire directement les points par lesquels passe la binodale (fig. 26).

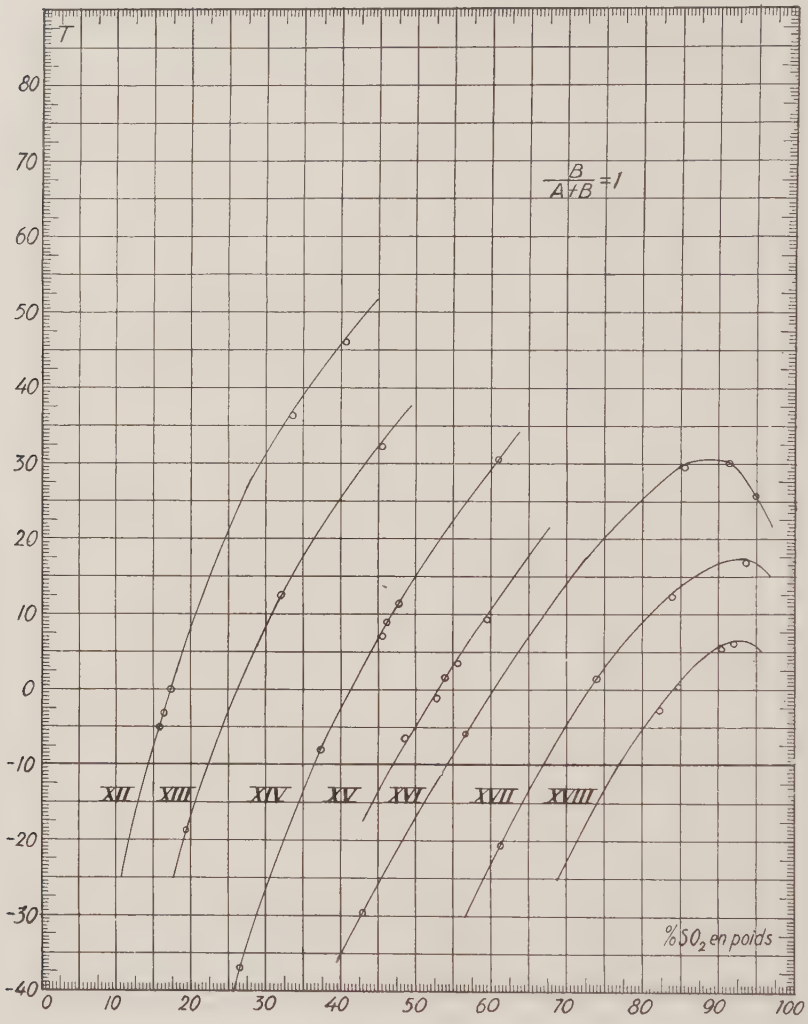

Fig. 28.

Si nous comparons à présent les trois binodales établies de la manière indiquée, nous voyons que les courbes coïncident du côté

appartient en réalité au plan à 86% de B, le mélange XIII au plan à 91% de B, etc.

Tableau XIII.

100% de B par rapport aux „aromatiques totaux".

XII Arom. tot. = 16.5%		XIII Arom. tot. = 31.3%		XIV Arom. tot. = 51.0%		XV Arom. tot. = 70.5		XVI Arom. tot. = 80.5%		XVII Arom. tot. = 90.2		XVIII Arom. tot. = 95.1%	
$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C	$\%SO_2$	Temp. °C
16.0	—5.0	19.4	—18.5	26.1	—37.5	48.4	—6.5	42.6	—29.5	61.1	—20.5	82.2	—2.5
16.5	—3.0	32.1	12.5	37.3	— 8.0	52.5	1.0	56.5	6.0	74.1	1.5	84.7	0.5
17.5	0	45.3	32.0	45.3	7.0	53.8	1.5	85.6	29.5	83.9	12.5	90.2	5.5
33.4	36.5			46.2	9.0	55.8	3.5	91.6	30.0	93.5	17.0	91.8	6.0
40.4	46.0			47.0	9.5	59.4	9.5	94.9	26.0				
				48.0	11.5								
				61.1	30.5								
(14.5)	(—10)	(22.5)	(—10)	(36.8)	(—10)	(47.2)	(—10)	(53.7)	(—10)	(67.0)	(— 10)	(77.0)	(—10)

du produit raffiné. Du côté de l'extrait la région de démixtion se développe considérablement pour un rapport $\frac{B}{A+B}$ croissant. Par addition de benzène, l'extrait, débarrassé de SO_2, pourra donc avoir une teneur en aromatiques notablement plus élevée. Lorsque cet extrait est débarrassé à son tour du benzène qu'il contient, il est clair que la teneur en aromatiques baisse.

Au cas où le rapport $\frac{B}{A+B}$ serait le même pour la phase du produit raffiné et pour celle de l'extrait, et égal par conséquent à celui du complexe qui s'y rapporte, et où nous n'aurions donc à tenir uniquement compte que de l'influence de l'addition de benzène sur *le déplacement de la courbe binodale*, l'extrait exempt de benzène n'aurait pas une composition très différente de celle de l'E.T.M., qui aurait été obtenu par traitement avec l'SO_2 pur. La tangente partant du sommet SO_2 à la binodale de 50% de B p.e., coupe notamment le côté opposé au voisinage de 90% d'aromatiques totaux. Sans différentiation d'A et de B entre les deux phases, la teneur en A de cet extrait, après élimination du benzène de l'E.T.M., serait $\frac{100}{55} \times 45\% = 82\%$ environ, c'est-à-dire la même teneur en A, aux erreurs de mesure près, que celle de l'extrait le plus favorable obtenu par l'SO_2 pur.

Lors de l'extraction au benzène + SO_2 suivant le système de l'équilibre, donc par application du courant continu, il n'y aurait, par suite du déplacement favorable de la binodale du côté de l'extrait, aucune influence défavorable de l'addition de benzène sur la teneur en A de l'extrait et le rendement en produit raffiné. En appliquant le principe du contre-courant le déplacement en question serait en lui-même de moindre importance. L'extraction doit être conduite alors de façon telle que l'on obtienne à partir de l'huile (donc de A + NA), en présence de benzène et d'SO_2, finalement B + NA et SO_2 + A [1]). Le benzène et les A doivent donc s'extraire ainsi mutuellement. L'extrait ne pourra contenir dans ce cas que peu de benzène. En appliquant le contre-courant le déplacement de la binodale pourrait même n'avoir qu'une importance fort minime.

[1]) + naturellement une petite quantité de NA.

Si nous ne tenions compte que de l'influence de l'addition de benzène sur le déplacement de la courbe binodale, nous pourrions en conclure — ainsi que cela a déjà été dit — que cette addition

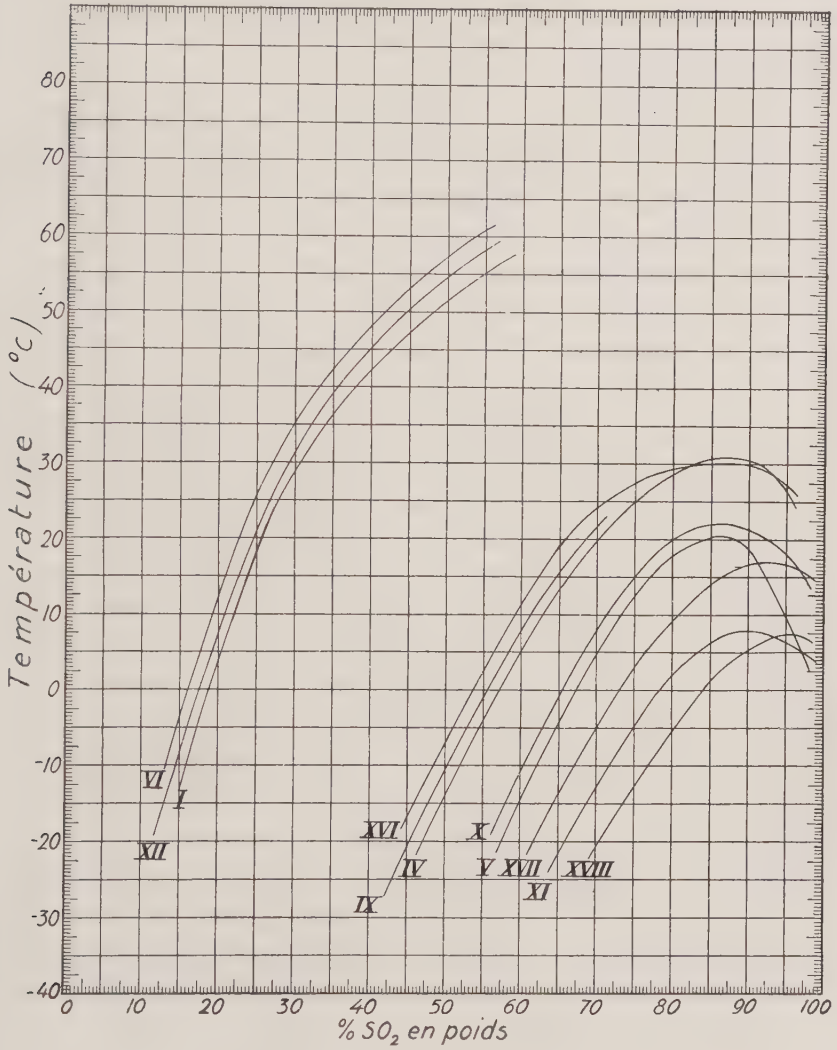

Fig. 29.

ne devrait pas s'accompagner nécessairement d'un abaissement du rendement en produit raffiné. Or tel est bel et bien le cas [1]).

[1]) Bibliographie No. 46.

Nous devons donc conclure à une différentiation d'A et de B entre les phases du raffinat et de l'extrait, en d'autres termes, il y aura un rapport $\frac{B}{A+B}$ différent dans les phases conjuguées, ce qui devra se manifester lors de la détermination des lignes de conjugaison des systèmes envisagés.

A titre de pronostic au sujet de la *nature* de la différentiation en question, nous avons réuni dans la fig. 29 quelques-unes des courbes de démixtion obtenues [1]).

L'examen de cette figure prouve que, pour les faibles pourcentages en SO_2, la forme des courbes est indépendante du rapport $\frac{A}{B}$, de sorte que les binodales continueront à coïncider dans cette région, même aux températures plus élevées. Pour des pourcentages plus élevés en SO_2 au contraire il y a intersection des courbes de démixtion. Pour une teneur en SO_2 croissante, la concordance entr'A et B diminue. Il en résulte que la solubilité d'A et de B dans la couche de l'huile minérale est la même, mais qu'il n'en est pas ainsi dans l'SO_2 liquide. La solubilité du benzène dans l'SO_2 est plus petite que celle des aromatiques de l'huile considérée [2]). Nous pourrions donc nous attendre à ce que la différentiation d'A et de B par rapport aux deux phases soit telle qu'A s'accumule de préférence dans la couche de l'extrait.

On verra dans ce qui va suivre que cette attente n'est pas confirmée et que la cause doit probablement en être cherchée dans la présence des Naphtènes.

La détermination des *lignes de conjugaison* s'effectua pour les trois mêmes rapports B/(A + B) pour lesquels les courbes binodales furent établies.

Le complexe de composition déterminée fut d'abord préparé dans un vase de D e w a r, pour les déterminations dans le plan

[1]) Pour 0% de B: I, IV et V.
„ 50% de B: VI, IX, X et XI.
„ 100% de B: XII, XVII et XVIII.

[2]) Ceci est en concordance avec les phénomènes qui furent constatés lors de l'extraction par l'SO_2 liquide de distillats d'essence riches en hydrocarbures aromatiques.

à 0% de B. Après séparation des deux phases, nous en avons pesé des quantités connues que nous avons privées d'SO_2 en les traitant pendant 24 heures à 100° C et sous un vide de 40 mM de Hg. Le

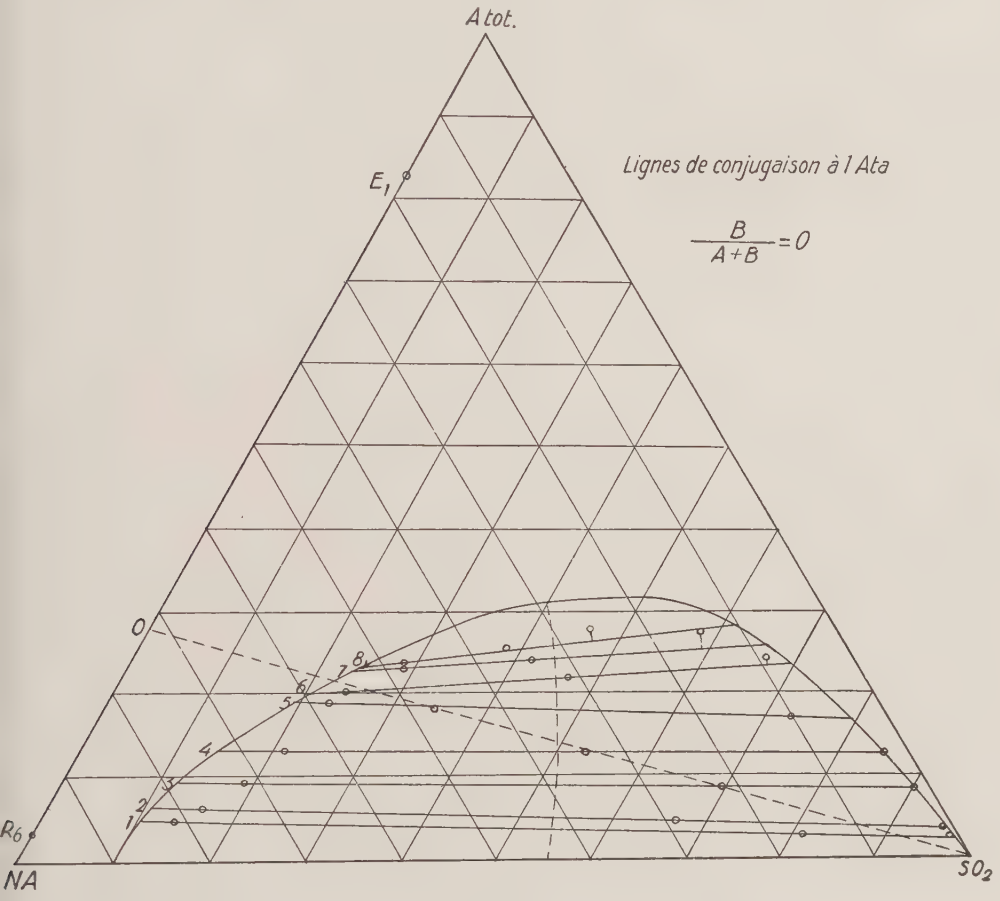

Fig. 30. Lignes de conjugaison à 1 Ata pour $\frac{B}{A + B} = 0$.

% d'SO_2 fut calculé à l'aide de cette diminution de poids et la teneur en A au moyen de $\frac{n - 1}{d}$ du raffinat et de l'extrait ainsi obtenus. Il est possible de cette manière de déterminer la composition des deux couches indépendamment de la binodale. Ceci a l'avantage que, si la séparation des deux phases n'a pas été com-

TABLEAU XIV.

Lignes de Conjugaison à 1 Ata. 0% de B par rapport aux „aromatiques totaux".

Ligne de Conjugaison	Temp. °C	Complexe			Couche inférieure					Couche supérieure				
		% SO_2	% A	% NA	% SO_2	d	$\frac{n-1}{d}$	% A	% NA	% SO_2	d	$\frac{n-1}{d}$	% A	% NA
1	— 10.0	80.7	2.7	16.6	96.3	0.9988	0.5672	2.3	1.4	13.3	0.8839	0.5506	4.8	81.9
2	— 10.0	66.1	4.8	29.1	94.6	1.0079	0.5695	3.8	1.6	15.5	0.8884	0.5512	6.4	78.1
3	— 9.5	69.4	8.4	22.2	89.4	1.0199	0.5722	8.4	2.2	18.5	0.8954	0.5523	9.2	72.3
4	— 9.0	52.5	13.1	34.4	84.5	1.0254	0.5734	12.9	2.6	20.8	0.9028	0.5539	13.3	65.9
5	— 9.0	34.0	18.2	47.8	71.9	0.9814	0.5671	17.4	10.7	22.4	0.9143	0.5562	19.1	58.5
6	— 8.5	46.2	22.2	31.6	65.9	1.0134	0.5700	24.6	9.5	23.6	0.9181	0.5568	20.5	55.9
7	— 8.0	41.2	24.3	34.5	57.3	0.9889	0.5680	27.7	15.0	28.1	0.9270	0.5584	23.2	48.7
8	— 8.0	38.1	25.6	36.3	45.7	0.9661	0.5641	28.1	26.2	28.0	0.9307	0.5586	23.9	48.1

plète, les lignes de conjugaison peuvent néanmoins être déterminées avec une approximation suffisante. En prolongeant notamment la ligne de conjugaison des deux points obtenus, de part et d'autre, jusqu'aux points d'intersection de la binodale, il est possible de trouver la composition des deux phases.

Le tableau XIV et la fig. 30 comprennent les données expérimentales.

On peut voir que, pour de faibles teneurs en A, les compositions du complexe, du raffinat et de l'extrait satisfont à la condition qui veut qu'ils soient situées sur une même ligne droite (voir de 1 à 5). Dans la partie supérieure de la région hétérogène, cette condition n'est toutefois plus satisfaite (voir 6—8).

La pente des lignes de conjugaison est défavorable pour l'extraction par l'SO_2 liq. aux faibles concentrations du complexe en aromatiques, mais elle est au contraire favorable aux concentrations en A élevées. Aux faibles teneurs en A le rapport $\frac{\text{concentration en A de la couche inférieure}}{\text{concentration en A de la couche supérieure}}$ est $\frac{1}{2}$ environ; pour des teneurs élevées du complexe en A ce rapport est supérieur à 1 [1]).

Les points déterminés pour la couche du produit raffiné sont situés assez loin dans la région de démixtion. Nous ne pouvons *ici* attribuer ce fait à la présence de naphtènes, car les produits raffinés obtenus au cours de ces déterminations, sont situés sur la ligne droite E_1—R_6 dans le diagramme $\frac{1}{d}$—$\frac{n-1}{d}$ et leur composition correspond donc à celle des mélanges qui furent employés pour la détermination de la binodale. La cause en est due au fait que le temps de démixtion n'a pas été suffisant pour obtenir une couche de produit raffiné, correspondant à un point de la binodale.

Dans la partie supérieure de la région de démixtion, les points de la couche de l'extrait ne sont pas non plus situés sur la binodale.

[1]) Ceci s'accorde avec les résultats d'autres recherches analogues concernant le système SO_2 — A — NA, d'où il est résulté également que le rapport en question était plus grand que 1, aux pourcentages plus élevés du complexe en A, tandis qu'il était plus petit que 1 (environ $^1/_2$), pour une faible teneur en A. L'élimination des dernières quantités d'A n'a donc lieu qu'avec grande lenteur.

Les teneurs relativement élevées en huile s'opposent donc également ici, par leur viscosité plus grande, à une séparation plus parfaite et il faut y ajouter que le poids spécifique des deux couches diffère moins ici que dans la partie inférieure de la région de démixtion.

Puisque, dans la partie supérieure de la région de démixtion, les trois points correspondant au complexe, à la couche inférieure et à la couche supérieure ne sont pas situés sur une ligne droite, il n'est théoriquement pas permis de prolonger jusqu'à la binodale la ligne droite qui répond le mieux à ces trois points. La composition de l'extrait est située à gauche de la ligne E_1—R_6 dans le diagramme $\frac{1}{d} - \frac{n-1}{d}$. L'extrait a donc une plus forte teneur en naphtènes que celle à laquelle la binodale déterminée se rapporte. Comme une teneur plus élevée en naphtènes a pour effet de réduire la région de démixtion, ainsi que nous l'avons déjà constaté lors de la détermination des courbes de démixtion, il faudrait en réalité prolonger chaque ligne de conjugaison de la partie supérieure de la région de démixtion jusqu'à une binodale qui devrait être déterminée pour chaque cas particulier. On serait obligé de la sorte à déterminer le système quaternaire tout entier formé d'aromatiques, d'aliphatiques, de naphtènes et d'SO_2. Nous y avons renoncé toutefois et admis que la binodale, établie pour une série assez arbitraire de mélanges d'A et de NA, vaudrait pour le système tout entier. Cela est évidemment inexact en théorie, mais suffisamment approché pour l'étude dont il s'agit. Une approximation plus grande ne serait atteinte qu'au prix d'une restriction de l'aperçu d'ensemble.

Ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, la séparation incomplète de la couche du raffinat peut donner lieu également, dans la pratique, à des difficultés.

Nous avons utilisé pratiquement la même méthode pour la détermination des lignes de conjugaison dans le plan à 50% de B que pour la détermination de ces mêmes lignes pour 0% de benzène.

Comme il fallait toutefois connaître ici les pourcentages de quatre composants (A, NA, B et SO_2), nous devions effectuer pour chaque analyse d'une couche, trois déterminations, à savoir:

1) $B + SO_2$ fut établi de la même manière que celle qui a conduit au pourcentage d'SO_2 dans le plan 0% de B; l'évaporation de $B + SO_2$ dura toutefois environ 48 heures dans ce cas.

2) La teneur en A fut obtenue en déterminant $\frac{n - 1}{d}$ de l'huile privée de B et d'SO_2.

3) Le pourcentage en B fut obtenu en déterminant $\frac{B}{NA + A}$.

Cela eut lieu en mélangeant un échantillon de la couche à une solution de KOH à 30% dans le petit appareil suivant la fig. 31. L'alcali se trouvait en P et en Q fut soustraite une partie de la couche en question. En transvasant goutte à goutte à —20° C le liquide de Q en P, nous en avons éliminé l'SO_2. Puis nous avons pesé une partie du liquide exempt d'SO_2 et nous l'avons débarrassée de benzène par évaporation à 100° C et sous 40 mM de Hg pendant 48 heures, après quoi nous avons établi la perte de poids.

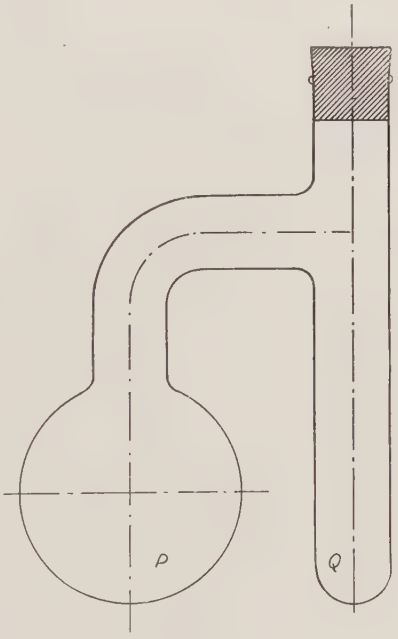

Fig. 31. Appareil à KOH.

Ces trois données devraient permettre d'établir la composition des couches. Nous nous sommes rendus compte toutefois que, dans beaucoup de cas, les résultats n'étaient pas reproductibles. Un examen plus approfondi nous a appris que, dans ces cas, les indices de réfraction des huiles obtenues suivant 1) et suivant 3), n'étaient pas égaux. Ainsi que cela s'était fait également pour les lignes de conjugaison du plan à 0% de B, la séparation des deux phases n'avait pas été complète et on ne soutirait donc pas la phase pure. Le degré de contamination des échantillons n'était

donc pas égal pour les déterminations 1) et 3). Ce n'est qu'exceptionnellement qu'il était possible de soutirer des échantillons identiques et malgré de nombreuses précautions il n'était pas possible de soutirer des échantillons „purs".

Il est possible néanmoins de déduire, avec une approximation suffisante, des mesures effectuées, l'emplacement des lignes de conjugaison.

Les indices de réfraction des huiles obtenues selon 1) et 3) constituent notamment un moyen de mesure du rapport des deux phases dans l'échantillon soutiré. La phase pure du raffinat a une valeur déterminée du rapport $\frac{B}{NA + A}$, de même que la phase pure de l'extrait. Si, pour un mélange quelconque des deux phases, dans le rapport $\frac{x}{1 - x}$ p.e., on porte le rapport $\frac{B}{NA + A}$ en fonction de x, on obtient une ligne droite. On peut porter de même $\frac{B}{NA + A}$ en fonction de l'indice de réfraction de l'huile exempte de benzène et d'SO_2, qui est obtenue à partir du mélange susdit. Dans ce cas cependant la ligne obtenue n'est plus une droite, mais on peut néanmoins l'établir par quelques points avec une approximation suffisante [1]).

Si on a donc fixé, dans la détermination suivant le 3), pour un certain nombre de mélanges le rapport entre $\frac{B}{NA + A}$ et l'indice de réfraction, on pourra déduire pour un mélange d'un autre n, donc pour une huile obtenue suivant 1), quel en sera le rapport $\frac{B}{NA + A}$. On connait alors, pour un échantillon correspondant à cette huile, les trois données nécessaires telles qu'elles furent indiquées plus haut. De cette manière on aura établi un point de la ligne de conjugaison. On pourra établir de la même manière un point de l'autre couche. On connaît de plus la composition du complexe. Il est possible alors de déduire de ces points la composition des deux phases.

[1]) Il résulte du calcul que l'écart entre cette ligne et une droite est tellement faible, que, pour de petites différences des indices de réfraction des deux déterminations, il est permis d'interpoler linéairement.

Il est clair que les trois groupes de concentrations des quatre constituants doivent répondre à des conditions bien déterminées. Supposez que l'on prenne comme point de départ une partie en poids du complexe et qu'il en résulte $(1 - p)$ parties en poids de l'un échantillon analysé et p parties en poids de l'autre. Supposez d'autre part que soient présents dans le complexe les pourcentages en poids suivants des composants: A = $a\%$, B = $b\%$, NA = $n\%$ et $SO_2 = s\%$, dans la couche du raffinat respectivement a_1, b_1, n_1 et s_1 et dans la couche de l'extrait a_2, b_2, n_2 et s_2, ceux-ci devront répondre aux conditions suivantes:

$$(1 - p)\ a_1 + p\ a_2 = a \qquad (1)$$

$$(1 - p)\ b_1 + p\ b_2 = b \qquad (2)$$

$$(1 - p)\ n_1 + p\ n_2 = n \qquad (3)$$

$$(1 - p)\ s_1 + p\ s_2 = s \qquad (4)$$

Ces équations doivent conduire à quatre valeurs égales de p, ce qui permet de contrôler l'exactitude des résultats obtenus par la méthode indiquée.

Au cours des déterminations pour lesquelles le complexe avait une faible teneur en A et en B, la quantité de mélange B—A—NA, qui fut obtenue suivant le 3) pour l'extrait, était trop petite pour permettre la détermination de la teneur en B. Il fallut donc bien renoncer au contrôle susdit et déterminer la ligne de conjugaison uniquement par l'analyse de la couche du raffinat et la composition du complexe.

Nous avons déjà indiqué en détail dans ce qui précède, de quelle manière le système quaternaire peut être représenté le plus simplement dans l'espace. Le plan binodal pouvait être considéré comme étant formé des lignes binodales de systèmes ternaires ayant comme constituant aromatique des mélanges d'A et de B. Un pareil mélange fut désigné du nom de „aromatiques-totaux". Lors de la détermination des lignes de conjugaison nous avons constaté toutefois qu'il s'établit une différentiation d'A et de B par rapport aux deux phases et que celle-ci a pour effet d'amener B de préference dans la couche de l'extrait. C'est pourquoi il n'est pas permis de considérer (A + B) comme un composant unique dans toutes les déterminations isolées des lignes de conjugaison.

La ligne de conjugaison n'est pas située dans un plan de rapport $\frac{A}{B}$ constant, parallèle à la base du prisme.

Pour le contrôle des lignes de conjugaison on peut partir des équations susdites (1) à (4). Dans les considérations qui vont suivre ici, ces équations sont applicables, à l'encontre de ce qui précède, aux phases, donc aux compositions, qui sont situées sur la binodale (donc dans le plan binodal).

Si on ajoute l'équation (1) à l'équation (2), on voit que, sans la différentiation, (A + B) pourrait être considéré comme un composant unique dans un système ternaire. Cela répond, dans la représentation dans l'espace, au fait que la ligne de conjugaison est située sur une surface plane, perpendiculaire à la base du prisme. La projection de la ligne de conjugaison sur le plan de base se comporte entièrement comme la ligne de conjugaison d'un système ternaire au composant aromatique (A + B).

La ligne de conjugaison dans la surface plane en question ne doit pas nécessairement être une droite, ainsi qu'il résulte du calcul suivant, où nous comprendrons sous le nom de ligne de conjugaison, la ligne sur laquelle sont situés tous les mélanges de deux phases coexistantes.

La relation entre la composition d'un complexe et de deux phases est donnée par les équations (1) et (2). Un mélange de $(1 - x)$ parties en poids de la phase du produit raffiné et de x parties en poids de la phase de l'extrait contient donc $(1 - x)\,a_1 + xa_2$ parties en poids d'A et $(1 - x)b_1 + xb_2$ parties en poids de B. En posant le rapport $\frac{B}{A + B} = y$, on a:

$$y = \frac{(1 - x)\ b_1 + xb_2}{(1 - x)\ (a_1 + b_1) + x\ (a_2 + b_2)}$$

On voit par là que y n'est pas en relation linéaire avec x et que la ligne de conjugaison ne doit pas forcément être une ligne droite.

En différentiant nous trouvons que:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{\{(1 - x)\ (a_1 + b_1) + x\ (a_2 + b_2)\}^2}$$

et

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -2 \cdot \frac{(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)}{\{(1 - x)\ (a_1 + b_1) + x\ (a_2 + b_2)\}^3} \cdot (a_1 b_2 - a_2 b_1).$$

La ligne de conjugaison sera donc:

concave vers le bas, lorsque la teneur en aromatiques-totaux de l'extrait 1 sera plus grande que la teneur en aromatiques-totaux du raffinat 1;

convexe vers le bas, lorsque la teneur en aromatiques-totaux de l'extrait 1 est plus petite que la teneur en aromatiques-totaux du raffinat 1;

droite, lorsque ces teneurs en aromatiques-totaux sont égales.

Dans deux cas la ligne de conjugaison sera donc droite, à savoir:

a) lorsque $\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2}$, en d'autres termes lorsqu'il n'y a pas de différentiation dans les deux phases;

b) lorsque $a_1 + b_1 = a_2 + b_2$, en d'autres termes lorsque la ligne de conjugaison du système ternaire, ayant (A + B) comme composant aromatique, est parallèle au côté NA—SO_2 du diagramme triangulaire.

Comme il ne fut pas possible dans la recherche en question de soutirer les deux phases pures et que nous avons toujours obtenu au fond des mélanges des deux phases, nous nous sommes bornés dans l'analyse à déterminer le rapport $\frac{A}{A + B}$ de ces mélanges. Pour comparaison directe, ce rapport doit également être connu pour les extrémités des lignes de conjugaison. Celui-ci pourrait être calculé à l'aide des formules établies ci-dessus.

Nous nous sommes rendus compte cependant que, sans dépasser la limite des erreurs, l'extrapolation pouvait également avoir lieu linéairement. Pour le cas de 50% de B par rapport à l'aromatique-total nous avons trouvé notamment que les lignes de conjugaison du système ternaire ayant l'aromatique-total comme composant, sont à peu près parallèles au côté NA—SO_2 du triangle. La ligne de conjugaison n'est donc courbée que très faiblement de ce côté. Si on admet pour l'extrapolation une ligne droite, les erreurs qui peuvent en résulter, ne pourraient être très grandes [1]).

---

[1]) En reprenant le calcul de quelques cas nous avons même remarqué qu'il n'y avait pas de différence entre les résultats de l'extrapolation

C'est sur la base des considérations précédentes que les mesures relatives aux lignes de conjugaison furent utilisées.

Détermination de la ligne de conjugaison 9.

La temperature s'élevait à —10° C. La composition du complexe était la suivante:

NA =	37.6%
SO_2 =	57.5%
A =	2.6%
B =	2.3%
Total:	100.0%

NA + A fut obtenu à l'aide de 1 partie en poids de l'huile initiale O ($d = 0.9232$, $\frac{n-1}{d} = 0.5570$) + 6 parties en poids du raffinat R ($d = 0.8765$, $\frac{n-1}{d} = 0.5499$) [1]).

Nous avons trouvé pour la couche supérieure:

pour la détermination selon 1): NA + A = 71.3%

„ „ „ „ 2): $d = 0.8794$, $n = 1.4841$, $\frac{n-1}{d} = 0.5504$

et $\frac{A}{NA + A} = 0.048$

„ „ „ „ 3) $\frac{B}{NA + A} = 0.0367$ pour $n = 1.4841$,

$\frac{B}{NA + A} = 0.0356$ pour $n = 1.4841$.

Les indices de réfraction des déterminations suivant 1) et suivant 3) sont donc égaux; aucune extrapolation n'est donc nécessaire.

Nous avons trouvé pour la couche inférieure: NA + A = 3.3%, $d = 0.9923$ et $n = 1.5622$, donc $\frac{n-1}{d} = 0.5666$. La détermination de B n'était pas possible vue la faible quantité de NA + B.

Comme composition totale nous avons obtenu les valeurs suivantes:

---

linéaire et de ceux qui avaient été obtenus en appliquant la méthode de calcul correcte théoriquement.

[1]) Ce produit raffiné avait été obtenu en traitant quatre fois l'huile O par un mélange d'SO_2 liquide et de benzène (200% d'SO_2 + 15% de B, calculé par rapport à l'huile).

	% en poids de:					Rapport $\frac{B}{A+B}$
	NA	SO_2	A	B	(A + B)	
Couche supérieure . . .	67.9	26.1	3.4	2.6	6.0	0.43
Complexe . .	37.6	57.5	2.6	2.3	4.9	0.47
Couche inférieure . . .	1.3	(94.7)	2.0	(2.0)	(4.0)	(0.50)

Les valeurs entre parenthèses furent calculées à l'aide des équations (2) et (3), voir page 105.

En portant la ligne de conjugaison dans le système ternaire NA — SO_2 — (A + B) (voir fig. 32), on trouve respectivement pour la partie en poids de la phase de l'extrait (x) dans la couche du raffinat et dans le complexe 0.18 et 0.55.

Par extrapolation linéaire il en résulte pour la phase du produit raffiné $\frac{B}{A+B} = 0.43 - (0.47 - 0.43).\ \frac{0.18}{0.55 - 0.18} = 0.41$. Pour la phase de l'extrait il ne faut pas de correction.

On tire les valeurs suivantes de la fig. 32 pour la phase du produit raffiné: NA = 82.4%, SO_2 = 11.2% et (A + B) = 6.4%, donc A = 3.8%. Les données sont réunies dans le tableau XV.

Détermination de la ligne de conjugaison 10.

La température était de —9.5° C. La composition du complexe était la suivante:

NA =	30.6%
SO_2 =	63.1%
A =	3.3%
B =	3.0%
Total	100.0%

NA + A fut obtenu à partir de 3 parties en poids de O + 8 parties en poids de R.

Nous avons trouvé pour la couche supérieure: NA + A = 68.8% et d = 0.8814, n = 1.4855, donc $\frac{n-1}{d} = 0.5508$. De plus $\frac{A}{NA+A} = 0.062$ et $\frac{B}{NA+A} = 0.036$ pour n = 1.4850.

On peut calculer pour le complexe: n = 1.4893 et $\frac{B}{NA+A} = 0.089$.

Nous avons trouvé pour la couche inférieure: NA + A = 12.2%, d = 0.9977, n = 1.5657, $\frac{n-1}{d} = 0.5670$ et $\frac{A}{NA+A} = 0.616$.

$\frac{B}{NA+A} = 0.694$ pour n = 1.5661. Pour n = 1.5657, $\frac{B}{NA+A}$ devient $0.694 - \frac{4}{711}(0.694 - 0.112) = 0.691$.

Composition totale des couches et du complexe:

	% en poids de					$\frac{B}{A+B}$	x
	NA	SO_2	A	B	(A + B)		
Couche supérieure . .	52.4	33.2	7.6	6.8	14.4	0.47	0.27
Complexe	28.4	56.6	7.6	7.4	15.0	0.49	0.63
Couche inférieure . .	4.7	79.4	7.5	8.4	15.9	0.53	—

Pour la phase du produit raffiné $\frac{B}{A+B} = 0.46$ et la composition de la phase du raffinat devient: NA = 71.3%, SO_2 = 14.8% et A+B= = 13.9%, donc A = 7.6% (voir tableau XV).

Détermination de la ligne de conjugaison 13.

La température était de —8.5° C. Composition du complexe:

NA =	38.8%
SO_2 =	40.6%
A =	10.3%
B =	10.3%
Total:	100.0%

NA + A fut obtenu à l'aide de 8 parties en poids de O + 3 parties en poids de R.

Couche supérieure: NA + A = 59.5%, d = 0.9021, n = 1.4997, $\frac{n-1}{d} = 0.5539$, $\frac{A}{NA+A} = 0.168$, $\frac{B}{NA+A} = 0.158$ pour n = 1.4993 et 0.154 pour n = 1.4993, donc en moyenne 0.156 pour n = 1.4493.
Couche inférieure: NA + A = 20.0%, d = 0.9799, n = 1.5542, $\frac{n-1}{d} = 0.5656$, $\frac{A}{NA+A} = 0.569$, $\frac{B}{NA+A} = 0.577$ pour n = 1.5524 et 0.545 pour n = 1.5477.

Par extrapolation entre $\frac{B}{NA+A} = 0.156$ pour n = 1.4493 et 0.577

pour n = 1.5524, on trouve $\frac{B}{NA + A} = 0.159$ pour n = 1.4997 et $\frac{B}{NA + A} = 0.591$ pour n = 1.5542.

Composition totale des couches et du complexe:

	En % poids de					$\frac{B}{A+B}$	x
	NA	SO_2	A	B	(A + B)		
Couche supérieure . .	49.5	31.0	10.0	9.5	19.5	0.486	0.24
Complexe	38.8	40.6	10.3	10.3	20.6	0.500	0.42
Couche inférieure . .	9.0	68.0	11.0	12.0	23.0	0.509	0.90

La composition pour la phase de produit raffiné et la phase d'extrait correspondant à cette ligne de conjugaison devient:

	% en poids de				$\frac{B}{A+B}$
	NA	SO_2	A	(A+B)	
Phase du raffinat . . .	63.8	17.7	9.8	18.5	0.47
Phase de l'extrait . .	3.3	73.2	11.5	23.5	0.51

Pour les lignes de conjugaison 9 à 13 voir tableau XV et fig. 32.

Les résultats de ces déterminations nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

a) La différentiation d'A et de B entre les phases est l'inverse de ce à quoi on se serait attendu. Pour les déterminations des lignes binodales la région de démixtion du système NA—A—SO_2 s'est montrée plus petite que pour le système NA—B—SO_2, et à la suite de cela nous avions supposé une meilleure miscibilité d'A et d'SO_2 que de B et d'SO_2. Et pourtant nous constatons maintenant que la concentration de B dans la couche de l'extrait est toujours plus grande que celle d'A. Cette contradiction doit être dûe à la présence de Naphtènes. Les mélanges NA—B—SO_2, qui furent employés pour la détermination de la ligne binodale pour le plan à 100% de B, avaient notamment une plus faible teneur en Naphtènes que les mélanges correspondants NA—A—SO_2. Nous avons déjà observé, lors de la détermination des lignes binodales du système NA—A—SO_2, que les Naphtènes réduisaient

Tableau XV.

Lignes de Conjugaison à 1 Ata. 50% de B par rapport aux „aromatiques-totaux".

Ligne de Conjugaison	Température °C	Complexe					Couche de l'Extrait					Couche du Raffinat				
		% NA	% SO_2	% A	% B	$\frac{B}{A+B}$	% NA	% SO_2	% A	% B	$\frac{B}{A+B}$	% NA	% SO_2	% A	% B	$\frac{B}{A+B}$
9	— 10.0	37.6	57.5	2.6	2.3	0.47	1.3	(94.7)	2.0	(2.0)	(0.50)	82.4	11.2	3.8	2.6	0.41
10	— 9.5	30.6	63.1	3.3	3.0	0.48	1.8	(92.2)	2.7	(3.1)	(0.53)	80.9	11.6	4.6	2.9	0.38
11	— 9.5	37.3	51.1	5.8	5.8	0.50	2.9	85.3	5.1	6.7	0.57	75.7	13.2	6.2	4.9	0.44
12	— 9.0	28.4	56.6	7.6	7.4	0.49	4.7	79.4	7.5	8.4	0.53	71.3	14.8	7.6	6.3	0.46
13	— 8.5	38.8	40.6	10.3	10.3	0.50	9.0	68.0	11.0	12.0	0.51	63.8	17.7	9.8	8.7	0.47

la région de démixtion et nous devrons également attribuer aux Naphtènes la forme différente des lignes binodales du côté de l'extrait. Nous pourrions expliquer également ainsi le fait que les compositions des couches de l'extrait, qui furent obtenues lors

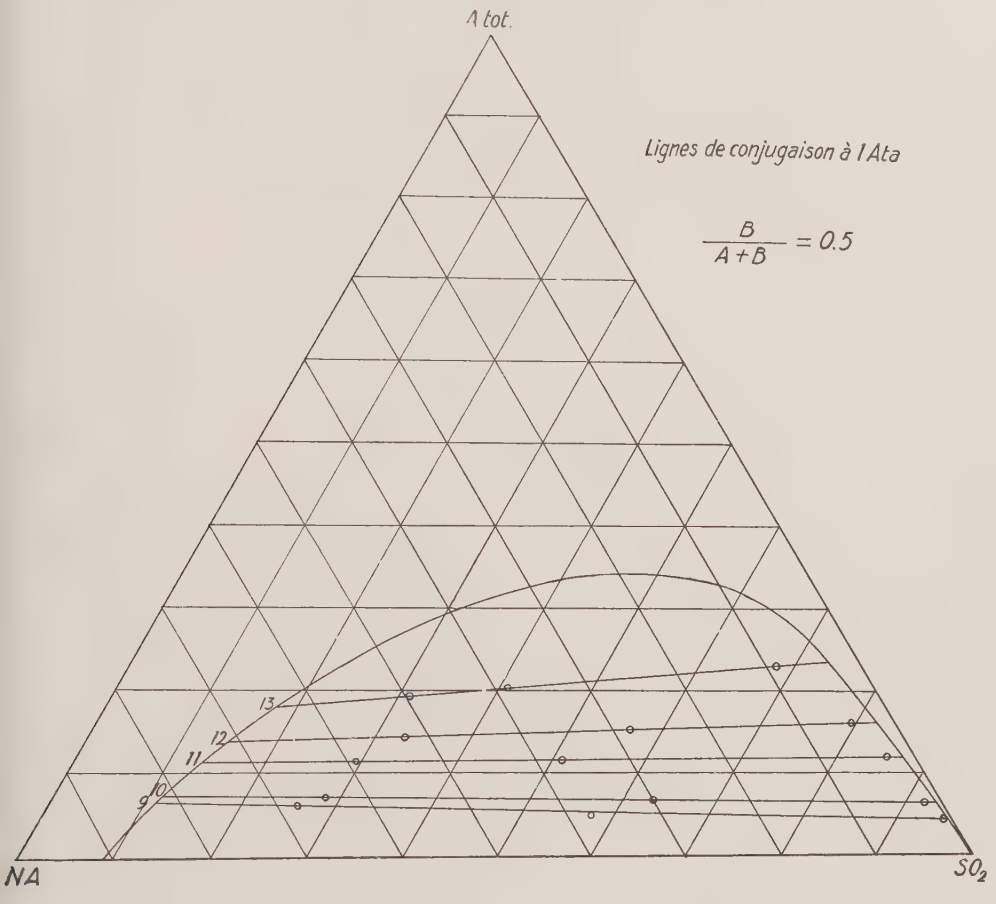

Fig. 32. Lignes de Conjugaison à 1 Ata pour $\frac{B}{A + B} = 0.5$.

de la détermination des lignes de conjugaison, sont situées dans la région hétérogène, malgré que les couches soutirées aient été parfaitement claires.

b) Ainsi qu'il en a été pour les déterminations dans le plan à 0% de B, les couches du raffinat sont situées dans la région

hétérogène. Cependant l'emplacement des huiles obtenues des couches du raffinat correspond pratiquement, dans le diagramme $\frac{1}{d} - \frac{n-1}{d}$, à celui des huiles pour lesquelles la ligne binodale fut déterminée. Il en résulte la séparation incomplète des deux phases, déjà mentionnée plus haut et qui fut déjà considérée lors des calculs susdits.

c) Les pentes des lignes de conjugaison du système ternaire ayant (A + B) comme composant, sont plus favorables que celles du système à 0% de B. Nous reviendrons encore sur ce point ultérieurement.

Les lignes de conjugaison dans le plan à 100% de B ont été déterminées siuvant la même méthode que celle qui fut employée pour le plan à 50% de B. Nous nous sommes servis comme huile du produit raffiné déjà mentionné, ayant d = 0.8765 et $\frac{n-1}{d} =$ 0.5499 et qui renferme donc encore 3.1% d'A suivant l'échelle établie, ce qui est encore légèrement supérieur à la teneur en A de l'huile, à l'aide de laquelle fut déterminée la ligne binodale pour le plan à 100% de B. Tout comme c'était le cas pour la détermination de la ligne binodale, il n'est pas tout-à-fait exact de parler ici de plan à 100% de B. Toutefois, comme les pentes des lignes de conjugaison ne changent pas notablement pour un léger changement du rapport $\frac{B}{A+B}$, nous pouvons néanmoins considérer les lignes de conjugaison établies comme étant celles du plan à 100% de B.

Détermination de la ligne de conjugaison 14.

La température était de —10° C. Composition du complexe:

NA =	43.9%
SO_2 =	50.6%
A =	1.4%
B =	4.1%
Total:	100.0%

Couche supérieure: NA + A = 71.8%, d = 0.8746, n = 1.4816, $\frac{n-1}{d} = 0.5499$, $\frac{B}{NA+A} = 0.067$ et 0.052, tous deux pour n = 1.4816.

Cette différence est assez grande. Pour le complexe ayant n = 1.4818 $\frac{B}{NA + A} = 0.09$. Dans ce cas n n'est donc pas une mesure suffisamment exacte du rapport de miscibilité des deux phases.

Couche inférieure: NA + A = 2.3%, d = 0.9460, n = 1.5271, $\frac{n - 1}{d} =$ $= 0.5570$ et $\frac{A}{NA + A} = 0.270$. La détermination du benzène n'était pas possible de la manière indiquée.

Composition totale des couches et du complexe:

	% en poids de				
	NA	SO_2	A	B	(A+B)
Couche supérieure . .	69.6	23.9	2.2	4.3	6.5
Complexe	43.9	50.6	1.4	4.1	5.5
Couche inférieure. . .	1.7	(93.9)	0.6	(3.8)	(4.4)

Détermination de la ligne de conjugaison 15.

Température: —9.5° C. Composition du complexe:

NA = 39.0%
SO_2 = 49.7%
A = 1.2%
B = 10.1%
Total: 100.0%

Couche supérieure: NA + A = 56.3%, d = 0.8744, n = 1.4808, $\frac{n - 1}{d} = 0.5498$, $\frac{A}{NA + A} = 2.7$, $\frac{B}{NA + A} = 0.103$ pour n = 1.4808.

Couche inférieure: NA + A = 3.1%, d = 0.9298, n = 1.5153, $\frac{n-1}{d} =$ $= 0.5542$, $\frac{A}{NA + A} = 0.178$, $\frac{B}{NA + A} = 3.26$ pour n = 1.5104 et 3.72 pour n = 1.5147. Les trois rapports mentionnés $\frac{B}{NA + A}$ et celui du complexe, à savoir 0.254 pour n = 1.4818, envisagés en fonction de n, sont situés sur une courbe régulière. Comme la différence en n par extrapolation est très faible, on peut également extrapoler linéairement. On trouve alors pour n = 1.5153: $\frac{B}{NA + A} = 3.72 + \frac{6}{43} \times 0.46 = 3.78$.

Composition totale des couches et du complexe:

	% en poids de				
	NA	SO_2	A	B	(A+B)
Couche supérieure . .	74.2	15.9	2.1	7.8	9.9
Complexe	39.0	49.7	1.2	10.1	11.3
Couche inférieure. . .	2.5	85.2	0.6	11.7	12.3

Détermination de la ligne de conjugaison 16.

Température: —9.0° C. Composition du complexe:

NA = 37.5%
SO_2 = 46.3%
A = 1.0%
B = 15.2%
Total: 100.0%

Couche supérieure: NA + A = 49.1%, d = 0.8755, n = 1.4811, $\frac{n-1}{d} = 0.5495$, $\frac{B}{NA+A} = 0.255$ pour n = 1.4810 et 0.315 pour n = 1.4812, donc 0.28 pour n = 1.4811.

Couche inférieure: NA + A = 5.6%, d = 0.9130, n = 1.5047, $\frac{n-1}{d} =$ $= 0.5527$, $\frac{A}{NA+A} = 0.127$, $\frac{B}{NA+A} = 3.71$ pour n = 1.5074. Il en résulte, par combinaison avec ce rapport pour la couche supérieure (à savoir 0.28 pour n = 1.4811), que $\frac{B}{NA+A}$ pour la couche inférieure vaut 3.36 pour n = 1.5047.

Composition totale des couches et du complexe:

	% en poids de				
	NA	SO_2	A	B	(A+B)
Couche supérieure . .	48.1	37.2	1.0	13.7	14.7
Complexe	37.5	46.3	1.0	15.2	16.2
Couche inférieure. . .	4.9	74.6	0.7	18.8	19.5

Détermination de la ligne de conjugaison 17.

Température: —8.5° C. Composition du complexe:

NA = 28.1%
SO_2 = 52.8%
A = 0.9%
B = 18.2%
Total: 100.0%

Couche supérieure: NA + A = 59.2%, d = 0.8724, n = 1.4795, $\frac{n-1}{d} = 0.5496$, $\frac{B}{NA+A} = 0.18$ pour n = 1.4791. Il en résulte, par combinaison de ce rapport avec celui du complexe (à savoir 0.63 pour n = 1.4818), pour $\frac{B}{NA+A}$ de la couche supérieure 0.25 pour n = 1.4795.

Couche inférieure: NA + A = 5.4%, d = 0.9080, n = 0.5013, $\frac{n-1}{d} =$ $= 0.5521$, $\frac{A}{NA+A} = 0.106$, $\frac{B}{NA+A} = 3.98$ pour n = 1.5022. Il en résulte, en combinaison avec ce rapport pour le complexe, pour $\frac{B}{NA+A}$ de la couche inférieure 3.85 pour n = 1.5013.

Composition totale des couches et du complexe:

	% en poids de				
	NA	SO_2	A	B	(A+B)
Couche supérieure . .	58.0	26.0	1.2	14.8	16.0
Complexe	28.1	52.8	0.9	18.2	19.1
Couche inférieure. . .	4.8	73.8	0.6	20.8	21.4

Détermination de la ligne de conjugaison 18.

Température: —8.0° C. Composition du complexe:

NA =	35.4%
SO_2 =	41.0%
A =	0.9%
B =	22.7%
Total:	100.0%

Couche supérieure: NA + A = 46.3%, d = 0.8745, n = 1.4806, $\frac{n-1}{d} = 0.5496$, $\frac{A}{NA+A} = 0.021$, $\frac{B}{NA+A} = 0.439$ pour n = 1.4806 et 0.436 pour n = 1.4806.

Couche inférieure: NA + A = 11.7%, d = 0.8942, n = 1.4928, $\frac{n-1}{d} = 0.5511$, $\frac{A}{NA+A} = 0.072$, $\frac{B}{NA+A} = 2.32$ pour n = 1.4928 et 0.231 pour n = 1.4928.

Composition totale des couches et du complexe:

	% en poids de				
	NA	SO_2	A	B	(A+B)
Couche supérieure . .	45.3	33.5	1.0	20.2	21.2
Complexe	35.4	41.0	0.9	22.7	23.6
Couche inférieure. . .	10.8	61.0	1.1	27.1	28.2

Pour les lignes de conjugaison 14 à 18 voir tableau XVI et fig. 33.

Pour ces lignes de conjugaison dans le plan à 100% de B, nous

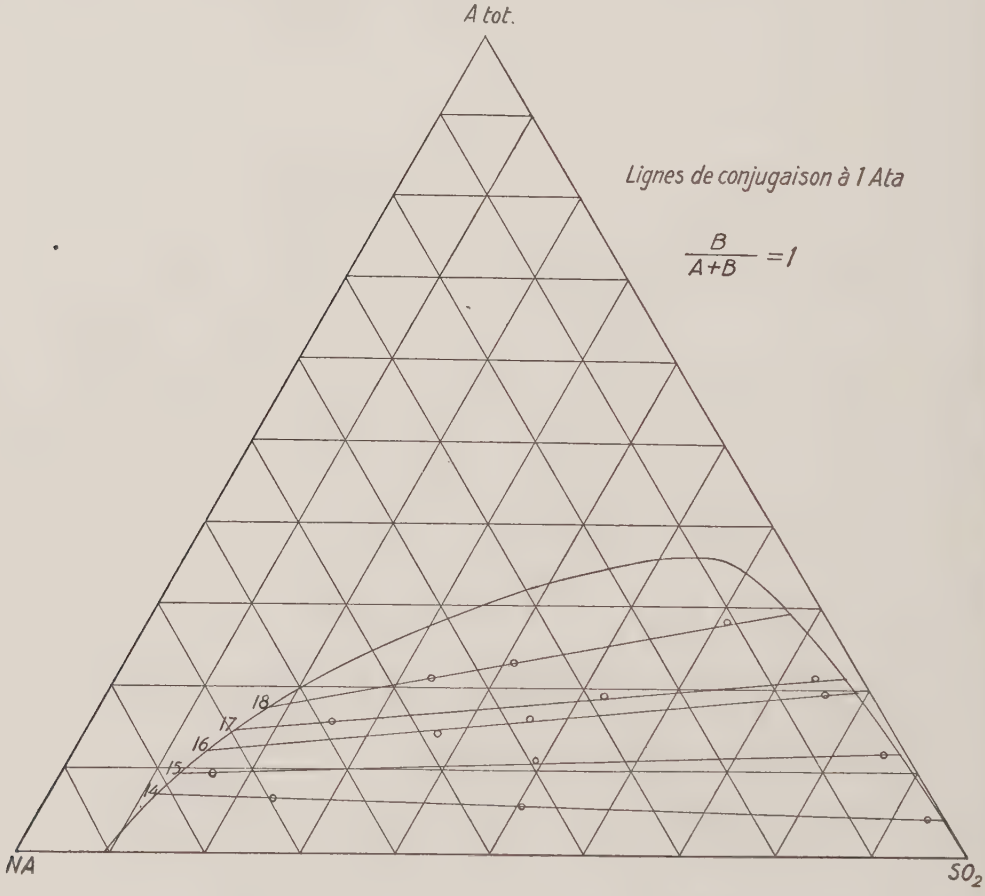

Fig. 33. Lignes de Conjugaison à 1 Ata pour $\frac{B}{A+B} = 1$ environ.

TABLEAU XVI.

Lignes de Conjugaison à 1 Ata. Environ 100% de B par rapport aux „aromatiques-totaux".

Ligne de Conjugaison	Température °C	Complexe				Couche inférieure				Couche supérieure			
		% NA	% SO_2	% A	% B	% NA	% SO_2	% A	% B	% NA	% SO_2	% A	% B
14	— 10.0	43.9	50.6	1.4	4.1	1.7	(93.9)	0.6	(3.8)	69.6	23.9	2.2	4.3
15	— 9.5	39.0	49.7	1.2	10.1	2.5	85.2	0.6	11.7	74.2	15.9	2.1	7.8
16	— 9.0	37.5	43.6	1.0	15.2	4.9	75.6	0.7	18.8	48.1	37.2	1.0	13.7
17	— 8.5	28.1	52.8	0.9	18.2	4.8	73.8	0.6	20.8	56.6	25.4	1.2	14.8
18	— 8.0	35.4	41.0	0.9	22.7	10.8	61.0	1.1	27.1	45.3	33.5	1.0	20.2

pouvons faire les mêmes remarques que celles qui furent faites pour le plan à 50% de B. Les pentes sont encore plus favorables dans le plan à 100% de B. La ligne binodale a, du côté de l'extrait, un autre emplacement que celui qui fut obtenu en déterminant les températures de saturation. Ici les extraits furent également soutirés parfaitement clairs. La couche du raffinat renferme encore des quantités appréciables de la phase de l'extrait.

Passons à présent à la comparaison des trois groupes de lignes de conjugaison.

Mais avant cela nous examinerons encore le degré d'exactitude des déterminations faites suivant 1), 2) ou 3), voir p. 103.

Suivant 1): La quantité soutirée était le plus souvent de 200 grammes. Les pesées furent exactes jusqu'au gramme. L'erreur de mesure est donc en moyenne de $^1/_2\%$ [1]).

Suivant 2): La différence des $\frac{n-1}{d}$ des huiles à 0% en A et à 100% en A s'élève à 0.0288. Une erreur de détermination de 0.0001 entraîne par conséquent une erreur de $^1/_3\%$ environ dans la composition de l'huile. La précision des déterminations de $\frac{n-1}{d}$ allait jusqu'à 1 à 2 unités de la quatrième décimale.

Suivant 3): Des raffinats, 10 à 20 grammes du mélange huile—benzène furent analysés. L'erreur s'élevait dans les cas favorables, à faible teneur en benzène, à 50 mg environ. Pour les produits raffinés à pourcentages plus élevés en benzène et pour les extraits, il pouvait se perdre un peu de benzène, lors du transfert de l'échantillon de l'appareil à KOH aux petits matras où avait lieu l'évaporation du benzène et ce, malgré le fait que ce petit appareil était refroidi dans un mélange réfrigérant. De plus l'huile retenait bien souvent de petites quantités de KOH et dans d'autres cas il se produisait dans la base une cristallisation de sulfites qui constituait un obstacle à la séparation de l'huile.

Il résulte de là que les déterminations n'ont pu avoir lieu avec une très grande précision.

[1]) Dans quelques cas nous avons analysé de plus petites quantités, notamment dans ces cas où il était très difficile de réaliser une séparation convenable de la phase de l'extrait.

C'est pourquoi nous avons porté les pentes des lignes de conjugaison en fonction des pourcentages en aromatiques, afin de permettre la comparaison annoncée. À l'aide de la ligne traçée par ces points il est possible de réaliser la pente la plus probable. La comparaison doit avoir lieu de deux manières: les pentes doivent être considérées dans le système ternaire avec (A + B) comme composant, mais on doit relever également la pente moyenne dans le sens de la différentiation. Cette seconde manière revient à comparer les rapports des concentrations en aromatiques dans les deux couches pour des teneurs différentes en benzène.

Il est résulté des diagrammes triangulaires (fig. 30, 32 et 33), que la pente, dans le système ternaire avec (A + B) comme composant, augmente lorsque le rapport $\frac{B}{A+B}$ s'accroît. On peut déduire des pentes des lignes de conjugaison pour $\frac{B}{A+B} = \frac{1}{2}$ et $\frac{B}{A+B} = 1$, les pentes pour d'autres valeurs de ce rapport. Cela peut avoir lieu de la manière suivante:

On porte dans un graphique le pourcentage d'aromatique-total du milieu d'une ligne de conjugaison en fonction de sa pente. Cette pente est exprimée par un facteur, qui est égal à la différence des pourcentages en aromatiques-totaux des extrémités de la ligne de conjugaison divisée par le produit de la longueur de la ligne en cM et le pourcentage en aromatiques-totaux du milieu [1]). Les chiffres nécessaires furent prélevés aux tableaux XIV, XV et XVI. Le tableau XVII et la fig. 34 comprennent les données ainsi obtenues, en même temps que les rapports $\frac{B}{A+B}$ pour les milieux des lignes de conjugaison.

Il résulte de la fig. 34 que les points ne se relient pas bien à la ligne qui y passe. Néanmoins il est aisé de voir que la pente *d'une valeur déterminée d'*$(A + B)$, s'accroît avec le pourcentage en benzène et d'autant plus notamment que $\frac{B}{A+B}$ devient plus

[1]) En divisant par le pourcentage en aromatiques-totaux, on fait ressortir plus clairement la relation entre la pente des lignes de conjugaison et l'effet de l'extraction.

TABLEAU XVII.

Ligne de Conjugaison	% (A + B) du milieu de la ligne de conjugaison	Pente	$\frac{B}{A+B}$ pour le milieu de la ligne de conjugaison	$\left(\frac{B}{A+B}\right)_E - \left(\frac{B}{A+B}\right)_R$
1	3.5	—0.036	—	—
2	4.2	—0.030	—	—
3	8.8	—0.005	—	—
4	13.1	—0.002	—	—
5	18.3	—0.008	—	—
6	22.0	0.014	—	—
7	25.0	0.015	—	—
8	26.0	0.021	—	—
9	5.2	—0.022	(0.45)	(0.09)
10	6.6	—0.013	(0.45)	(0.15)
11	11.5	0.003	0.50	0.13
12	14.9	0.008	0.49	0.07
13	21.0	0.016	0.49	0.04
14	5.7	—0.021	0.70	—
15	11.1	0.012	0.90	—
16	16.0	0.029	0.95	—
17	18.0	0.024	0.95	—
18	23.0	0.038	0.95	—

grand. Par interpolation quadratique on pourrait déduire de là les pentes pour d'autres valeurs de $\frac{B}{A+B}$ [1]).

Considérons à présent la pente moyenne dans le sens de la différentiation. À cet effet nous avons repris dans la dernière colonne du tableau XVII l'évolution de la différentiation avec le pourcentage d'aromatiques totaux pour les lignes de conjugaison pour lesquelles $\frac{B}{A+B} = \frac{1}{2}$ environ. Nous voyons par là que cette

[1]) On peut encore remarquer que si la loi de la répartition de Nernst était applicable à l'extraction par l'SO_2 liquide, la pente devrait augmenter de façon linéaire avec $\frac{B}{A+B}$. Cela n'est cependant pas le cas. Il est donc dénué de sens de baser sur cette loi des formules d'interpolation pour la différentiation.

différentiation diminue rapidement lorsque le pourcentage en aromatiques totaux augmente. Les chiffres du tableau XVI font voir de plus que cela semble moins être le cas dans le plan

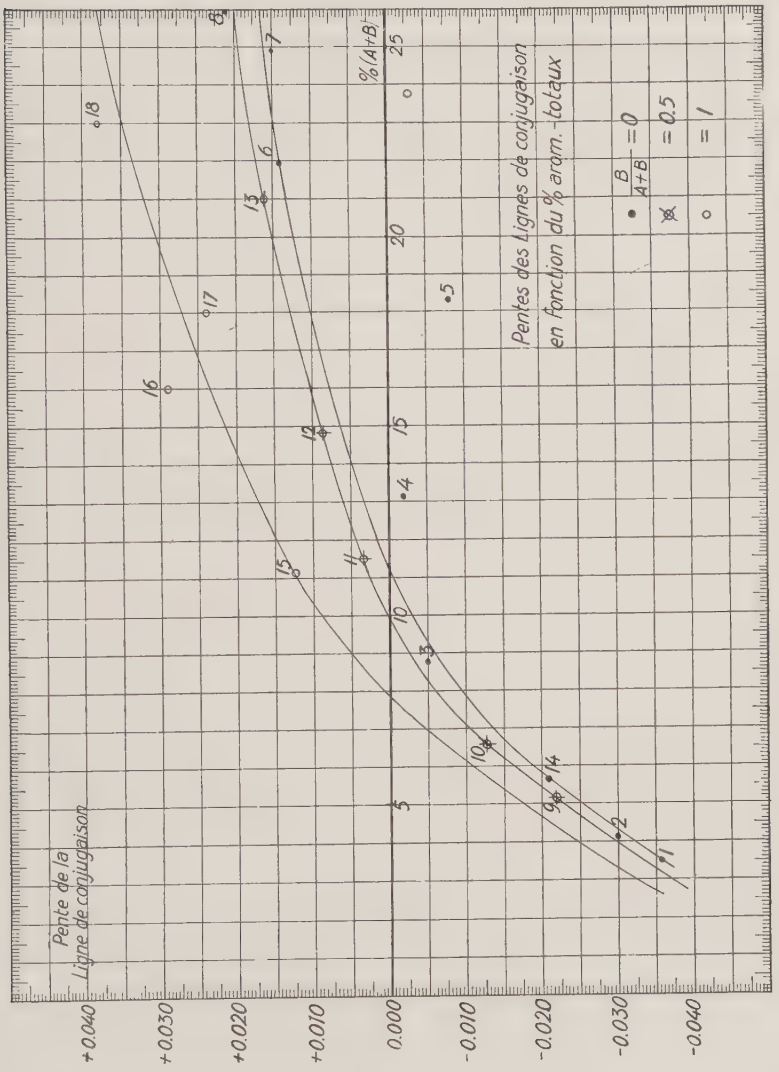

Fig. 34. Pentes des lignes de conjugaison en fonction du pourcentage d'aromatique total.

à 100% de B. Ici on n'atteint une pente = 0 que pour la ligne de conjugaison 18. Pour ces lignes cependant la manière de déterminer les aromatiques exerce un rôle important sur la pente. Si

on avait déduit le pourcentage en aromatiques de la fig. 23, celui-ci serait notablement plus grand pour l'extrait, de sorte que le ben-

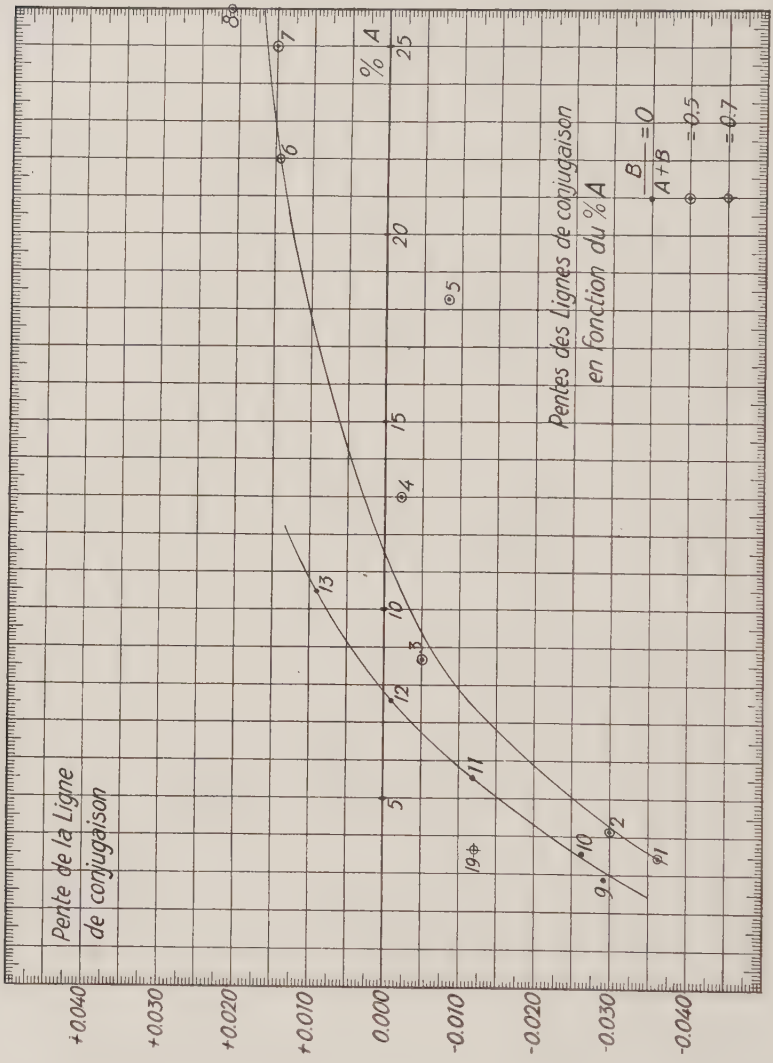

Fig. 35. Pentes des lignes de conjugaison en fonction du pourcentage d'aromatiques.

zène favorise également la pente pour de grandes valeurs du rapport $\frac{B}{A+B}$.

Le tableau XVIII et la fig. 35 indiquent, pour les lignes de

conjugaison de 9 à 13, les pentes que l'on peut calculer de la même manière que pour (A + B), mais uniquement pour A. La même fig. 35 comprend les pentes des lignes de conjugaison de 1 à 8 du tableau XVII.

Tableau XVIII.

Ligne de Conjugaison	% d'A pour le milieu de la ligne de conjug.	Pente
9	2.9	—0.029
10	3.6	—0.026
11	5.6	—0.012
12	7.6	—0.001
13	10.5	0.009

Il résulte de la fig. 35 que le rapport des concentrations en A de la phase de l'extrait et du raffinat augmente par l'addition de benzène lors de l'extraction par l'SO_2 liq.

Enfin nous avons encore déterminé une 19ième ligne de conjugaison.

Détermination de la ligne de conjugaison 19.

Composition du complexe:

NA =	32.6%
SO_2 =	56.4%
A =	3.6%
B =	7.4%
Total:	100.0%

NA + A fut obtenu à l'aide de 1.53 parties en poids de O + 4 parties en poids de R.

Couche supérieure: NA + A = 52.7%, d = 0.8837, n = 1.4870, $\frac{n-1}{d} = 0.5511$, $\frac{A}{NA+A} = 0.072$, $\frac{B}{NA+A} = 0.148$ pour n = 1.4880 et 0.167 pour n = 1.4888, donc $\frac{B}{NA+B} = 0.124$ pour n = 1.4870.

Couche inférieure: NA + A = 5.9%, d = 0.9846, n = 1.5568, $\frac{n-1}{d} =$ $= 0.5655$, $\frac{A}{NA+A} = 0.565$, $\frac{B}{NA+A} = 1.49$ pour n = 1.5563 et 1.52 pour n = 1.5568.

Composition totale des couches et du complexe:

	% en poids de			
	NA	SO_2	A	B
Couche supérieure	48.9	40.8	3.8	6.5
Complexe	32.6	56.4	3.6	7.4
Couche inférieure.	2.6	85.1	3.3	9.0

Cette ligne de conjugaison fut reprise dans la fig. 35. La teneur en A de son point milieu est de 3.6%, la pente est de 0.012.

Ainsi que le montre la figure, le changement de la pente n'est pas linéaire en fonction du pourcentage en benzène, mais l'influence du benzène augmente avec sa concentration.

Résumé.

Nous pouvons résumer comme suit les résultats obtenus dans nos recherches sur l'extraction de l'huile minérale par des mélanges d'SO_2 et de benzène:

1. Nos recherches ont montré que le système que nous avions envisagé, en présence de benzène, comme un système quaternaire aux composants: Aromatiques, Non-Aromatiques, SO_2 liquide et Benzène n'était pas en réalité aussi simple et devait comprendre en outre un cinquième composant, à savoir les Naphtènes.

2. L'extraction par l'SO_2 + benzène fournit un produit raffiné avec une teneur en aromatiques plus faible que par extraction à l'SO_2 pur.

3. L'addition de benzène lors de l'extraction par l'SO_2 liquide a pour effet de modifier l'équilibre entre la phase de l'extrait et celle du produit raffiné de manière que le rapport

$$\frac{\text{concentration de l'aromatique dans l'extrait}}{\text{concentration de l'aromatique dans le raffinat}}$$

augmente. Cette influence s'accentue fortement avec le pourcentage en benzène.

4. Lors de l'extraction des huiles minérales par l'SO_2 liquide

et pur, le rapport $\frac{\text{conc. de l'aromatique dans la couche de l'extrait}}{\text{conc. de l'aromatique dans la couche du raffinat}}$ est plus grand que 1, pour des teneurs plus élevées en aromatique du complexe, mais, pour des teneurs plus faibles du complexe en aromatique au contraire, le rapport susdit est plus petit que 1, et égal environ à $^1/_2$. L'élimination des dernières quantités d'aromatique n'a donc lieu que très lentement.

5. L'addition de benzène au complexe répond à un accroissement de la teneur en substances à caractère aromatique. Si le benzène se comportait vis-à-vis d'SO_2 et d'NA exactement comme A de l'huile, on serait en état, par addition de benzène, d'opérer toujours l'extraction dans le domaine où le rapport susdit est plus grand que 1.

Nous avons reconnu qu'il en est globalement ainsi, malgré le fait que la concordance entre le benzène et A n'est certes pas absolue. Cela n'entraîne toutefois que des écarts secondaires par rapport à la représentation susdite.

6. Il y a une distribution inégale d'A et de benzène entre les deux phases liquides; la concentration du benzène dans la couche de l'extrait est toujours plus grande que celle d'A.

7. En ce qui concerne le rendement en produit raffiné, nous ferons remarquer ce qui suit:

Les extraits exempts d'SO_2 et de benzène, qui furent obtenus dans le plan à 50% de B (voir les lignes de conjugaison 9—13), ont tous une teneur en aromatiques de 60% environ, tandis que ceux, qui furent obtenus par extraction à l'aide d'SO_2 pur, ont une teneur en aromatiques de 80% environ. Il est évident que le rendement en produit raffiné sera notablement plus faible lors de l'extraction par un mélange d'SO_2 et de benzène en courant continu (système de l'équilibre). Par l'application du contre-courant, le rendement en produit raffiné sera également plus faible, mais la différence ne sera pas nécessairement aussi grande dans ce cas.

En contre-courant l'extraction doit être conduite notamment de façon telle que les extraits obtenus renferment le moins possible

de benzène. Cela doit avoir lieu de façon telle que, en partant de NA + A (au bas et à gauche de la représentation dans l'espace que nous nous figurons) et de B + SO_2 (en haut et à droite dans cette figure), l'on obtienne finalement NA + B + peu d'SO_2 (à gauche et dans le haut) et SO_2 + A + peu d'NA (à droite et dans le bas). Pour ces extraits avec peu de benzène, le pourcentage en aromatiques peut alors être plus élevé.

Nous reviendrons encore sur ce point dans la Section 5.

8. Enfin nous attirons encore l'attention sur le fait que, par suite des pentes des lignes de conjugaison (et des conséquences que cela entraîne pour l'extraction), il y a une certaine analogie entre: la différence entre l'extraction par l'SO_2 pur dans le système d'équilibre et en contre-courant, d'une part, et la différence entre l'extraction par l'SO_2 pur et par l'SO_2 + benzène, toutes deux dans le système de l'équilibre, d'autre part.

5. Calculs relatifs au rendement en produit raffiné lors de l'extraction par l'SO_2 liquide et par l'SO_2 liquide-benzène de mélanges d'hydrocarbures constituants d'huile de graissage.

Nous avons exposé dans ce qui précède les résultats de nos recherches sur le système quaternaire NA—A—C_6H_6—SO_2, d'où il résulte que l'addition de benzène lors de l'extraction a pour effet, il est vrai, de conduire à des produits raffinés à plus faible teneur en hydrocarbures aromatiques, mais que cela a toujours lieu au dépend du rendement en produit raffiné. Nous avons fait remarquer également que la mesure suivant laquelle le rendement est influencé ne sera pas la même lors de l'extraction par contre-courant et de celle par courant continu (ou en système périodique).

Ceci sera clair sans plus en appliquant le principe de la rotation de la ligne de coexistence, indiqué au Chapitre II (Section 5).

Nous avons consigné encore quelques calculs à ce sujet dans ce qui va suivre. De pareils calculs ne peuvent être effectués que d'une manière plutôt longue.

Il faut admettre dans ce cas une séparation complète des phases. Ainsi que nous l'avons déjà vu cela n'est pas toujours réalisable,

mais cela n'aura pas d'influence sérieuse sur le rapport relatif des pourcentages en aromatiques calculés.

À l'aide du diagramme triangulaire courant, on peut se rendre compte que l'addition du benzène devra, en tout cas, abaisser le rendement en produit raffiné (voir fig. 36).

On obtiendra théoriquement, par un nombre infini d'extractions

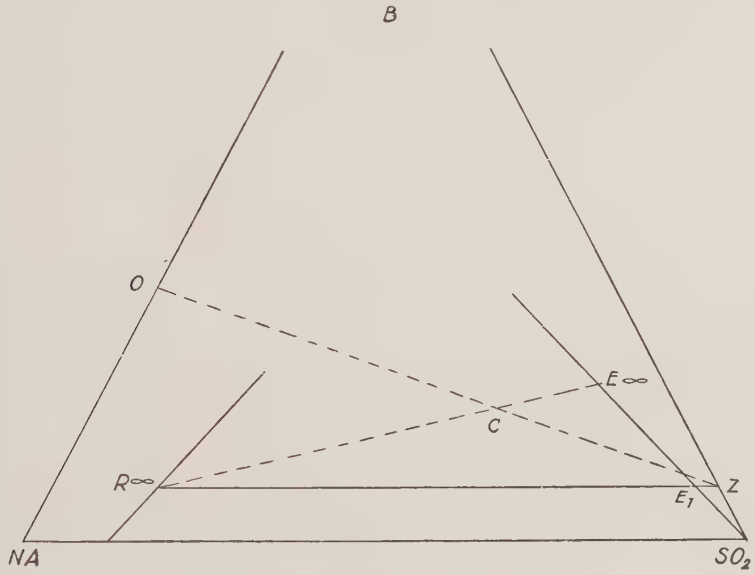

Fig. 36.

en contre-courant un produit à 0% d'A. La phase raffinée R_∞ se composera donc de NA, B et SO_2. L'extrait E_1 qui s'y rapporte devra différer infiniment peu du point d'intersection de la binodale (du côté de l'extrait évidemment) et de la ligne $R_\infty Z$ [1]). La phase du raffinat obtenue sera donc située sur cette ligne de conjugaison du système NA—B—SO_2, dont le prolongement passe par le point. Z. On peut en déduire alors par le calcul de combien le rendement est diminué dans ce cas le plus favorable. Ce calcul pourrait être effectué à l'aide des données suivantes pour l'huile d'essieu du Venezuéla que nous avons examinée:

a) La quantité de la *phase* du produit raffiné s'élève à 80%

[1]) Z représente le mélange d'SO_2–benzène servant à l'extraction.

environ de l'huile initiale pour des quantités pas trop élevées d'SO_2 et de B.

b) Les lignes de conjugaison du système NA—B—SO_2 sont à peu près parallèles au côté NA—SO_2 du triangle pour de faibles teneurs en B.

c) La binodale est pour ainsi dire droite pour une grande partie du côté de l'extrait, indépendamment du rapport $\frac{B}{A+B}$ et se confond avec la ligne qui réunit le sommet SO_2 avec le point qui indique le mélange NA—A—B à 82.5% (A + B).

Si une partie en poids de l'huile est traitée un nombre infini de fois en contre-courant par x parties en poids d'SO_2 + y parties en poids de B, $\frac{0.8\ y}{x+y}$ parties en poids de B parviendront dans la phase R_∞ du raffinat et $\left(y - \frac{0.8\ y}{x+y}\right)$ parties en poids de B dans l'extrait E_∞ [1]). Cet extrait renferme de plus tous les aromatiques de l'huile, soit 0.278 parties en poids.

D'après *c*), nous aurons pour la partie rectiligne de la binodale, donc pour l'extrait E_∞:

$$\frac{NA}{A+B} = \frac{17.5}{82.5},$$

d'où il résulte que:

$$NA = A \cdot \frac{17.5}{82.5}\left(1 + \frac{B}{A}\right).$$

La quantité de raffinat provenant de 1 partie en poids de l'huile (le rendement en produit raffiné) est de 1 moins les parties en poids de l'extrait, c'est-à-dire:

$$1 - (NA + A) \text{ de l'extrait} =$$

$$1 - A \cdot \frac{17.5}{82.5}\left(1 + \frac{B}{A}\right) - A$$

ou:

$$1 - 0.278 \cdot \frac{17.5}{82.5}\left(1 + \frac{y - \frac{0.8\ y}{x+y}}{0.278}\right) - 0.278$$

[1]) Le complexe C, se composant de 1 partie d'huile + x parties d'SO_2 + y parties de B, est scindé notamment en deux phases R_∞ et E_∞.

donc: $1 - 0.278 - 0.278 \cdot \frac{17.5}{82.5} - \frac{17.5}{82.5}\left(y - \frac{0.8\ y}{x+y}\right)$.

La perte en produit raffiné amenée par l'addition de benzène est donc exprimée par le terme $\frac{17.5}{82.5}\left(y - \frac{0.8\ y}{x+y}\right)$.

Si nous calculons, pour quelques valeurs de x et y, la valeur de cette *perte en % de l'huile initiale*, nous trouvons p.e.:

	$y = 0.1$	$y = 0.2$	$y = 0.4$
$x = 1.5$	1.1%	1.5%	—
$x = 2.5$	2.2%	3.0%	3.4%
$x = 4.0$	4.9%	6.1%	7.0%

Sans addition de benzène on obtient un rendement en produit raffiné de 66.5%.

Un calcul analogue peut être effectué pour l'extraction en courant continu. Il y a chaque fois passage de $\frac{17.5}{82.5}$ parties en poids de NA dans l'extrait, pour une partie en poids d'A ou de B, quelle que soit la quantité d'SO_2, employée à l'extraction [1]). Si donc l'huile est traitée p.e. quatre fois par la quantité (200% SO_2 + 20% B) en courant continu, il en passera environ 75% de B dans l'extrait. En même temps il y a une „perte de plus" dans l'extrait de $\frac{17.5}{82.5} \times 75\% = 16\%$ environ de NA (calculés par rapport à l'huile initiale). Le calcul complet conduit dans ce cas aux résultats suivants:

Nombre de traitements en courant continu.	Par 200% d'SO_2		Par 200% SO_2 + 20% B	
	% en A du raffinat	Rendement en % en poids	% en A du raffinat	Rendement en % en poids
1	11.0	77.0	11.0	72.0
2	5.0	71.0	4.0	61.0
3	3.0	69.0	1.5	55.0
4	—	—	0.5	51.0

[1]) Excepté évidemment de très petites ou de très grandes quantités d'SO_2.

Pour l'extraction en contre-courant on peut calculer p.e. les valeurs suivantes (Tableau XIX):

Tableau XIX.

m	x	$y = 0$		$y = 0.1$		$y = 0.2$		$y = 0.4$	
		% A	% Rend.	% A	% Rend.	% A	% Rend.	% A	% Rend.
1	1.5	13.0	78.0	13.0	76.0	13.0	73.0	12.0	67.0
1	2.5	10.0	76.0	9.5	73.0	10.0	70.0	9.5	65.0
1	4.0	8.5	74.0	7.5	72.0	7.5	68.0	7.0	63.0
2	1.5	7.5	73.0	7.0	71.0	6.5	69.0		
2	2.5	5.0	71.0	5.0	69.0	4.5	67.0		
2	4.0	4.0	70.0	4.0	60.0	3.5	66.0		
3	1.5	4.5	71.0						
3	2.5	3.5	70.0	3.0	68.0	2.5	65.0		
3	4.0	2.5	69.0						

Nous désignons dans ce tableau par:

m le nombre de fois que l'extraction a eu lieu en contre-courant,

x le nombre de parties en poids d'SO_2 pour une partie en poids de l'huile initiale,

y le nombre de parties en poids de B pour une partie en poids de l'huile initiale,

% *A* les % en poids d'A du produit raffiné,

% *Rend.* le rendement en produit raffiné, calculé par rapport à l'huile initiale.

Il résulte de ce tableau que, par un ou deux traitements, le benzène n'a presque pas d'influence sur les propriétés du produit raffiné, tandis que le rendement en produit raffiné diminue. Après trois traitements le benzène exerce déjà une action plus considérable. On obtient p.e. alors un même produit raffiné par traitement à l'aide de (250% SO_2 + 20% B) ou à l'aide de 400% d'SO_2.

En réunissant dans un diagramme quelques pourcentages d'A en fonction de m, ou mieux, en fonction de $\frac{1}{m}$, ce qui augmente la précision, on peut se rendre compte clairement que l'influence du

benzène devient plus forte à mesure que m augmente (fig. 37).

L'influence du benzène se fait surtout sentir pour de faibles pourcentages en aromatiques. Les pentes des lignes de conjugaison

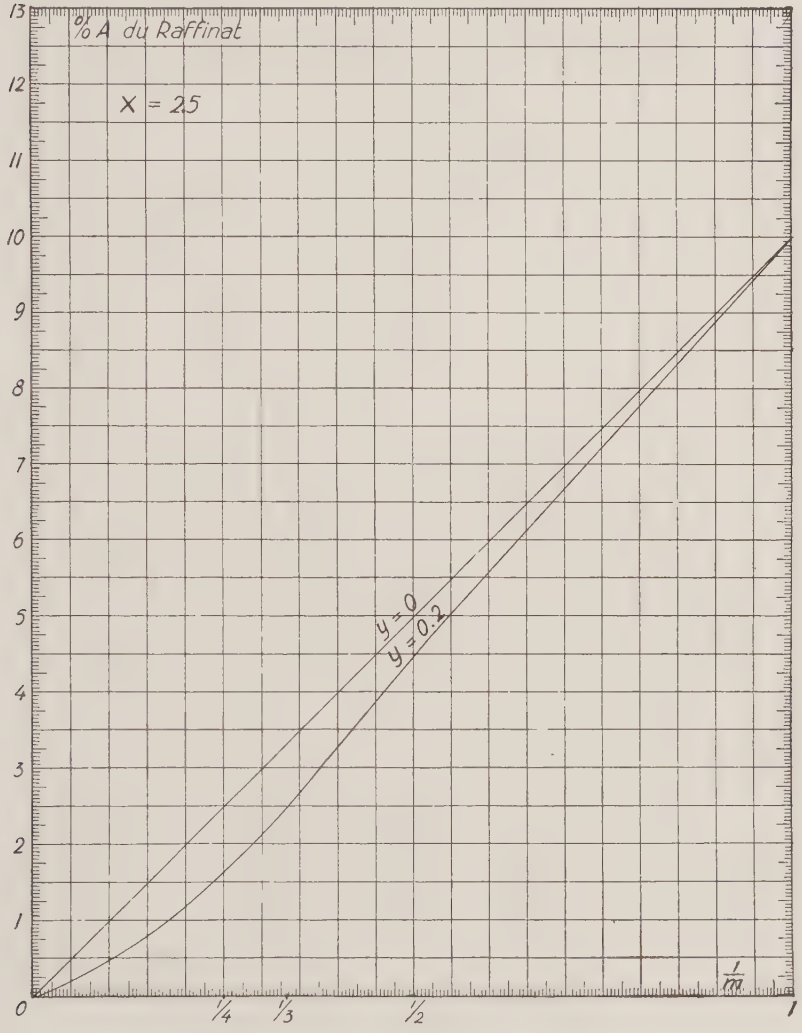

Fig. 37.

pour A pur (voir fig. 35) pour $\frac{B}{A+B} = 0$ et $\frac{B}{A+B} = \frac{1}{2}$ p.e. ne diffèrent pas notablement.

Il en résulte inversément que l'addition du benzène a plus de sens, dans l'extraction par l'SO_2 liquide, pour les huiles à faible teneur en aromatiques que pour celles à teneur en A élevée. L'addition en question de benzène à l'SO_2 ne commence à avoir un effet utile qu'à partir du moment où la teneur en aromatiques du produit à traiter est devenue faible; c'est pourquoi il serait recommandable de traiter d'abord l'huile minérale par l'SO_2 pur, avant de procéder à l'extraction par l'$SO_2 + C_6H_6$.

Nous faisons suivre à présent quelques exemples de pareils calculs relatifs à l'extraction par l'SO_2 et par l'$SO_2 + C_6H_6$.

Dans le cas du traitement par l'SO_2 pur, les figures 34 et 35 donnent les pentes les plus probables des lignes de conjugaison pour les rapports $\frac{B}{A+B}$ de 0, $^1/_2$ et 1. Pour $\frac{B}{A+B} = 0$ on peut en déduire le rapport entre les pourcentages en A des extrémités des lignes de conjugaison, donc pour les deux phases coexistentes. Nous obtenons alors:

% en A		
de la phase du raffinat	de la phase de l'extrait	du produit raffiné
4.0	1.5	4.4
5.0	2.4	5.6
6.0	3.4	6.7
7.0	4.6	7.8
8.0	6.0	9.0
9.0	7.5	10.2
10.0	9.1	11.4
11.0	10.8	12.6
11.5	11.5	13.2
13.0	13.5	15.0

Le rendement en produit raffiné pour *une* extraction de 1 partie en poids d'huile par x parties en poids d'SO_2 peut s'en déduire sans plus.

Le calcul pour *deux* extractions par l'SO_2 pur en contre-courant pourrait avoir lieu comme suit:

1 partie en poids de l'huile est traitée par e_1 parties en poids

d'une phase d'extrait E_1. Il en résulte e_2 parties en poids de E_2 et r_1 parties en poids de la phase du raffinat R_1. R_1 est traité par x parties d'SO_2 et donne r_2 parties R_2 et e_1 parties E_1. La seule chose que l'on sait c'est que la droite, joignant les points R_2 et E_2, passe par le point C (voir fig. 38) [1]).

Pour R_2 nous admettrons provisoirement un pourcentage A quelconque. La figure est alors entièrement fixée.

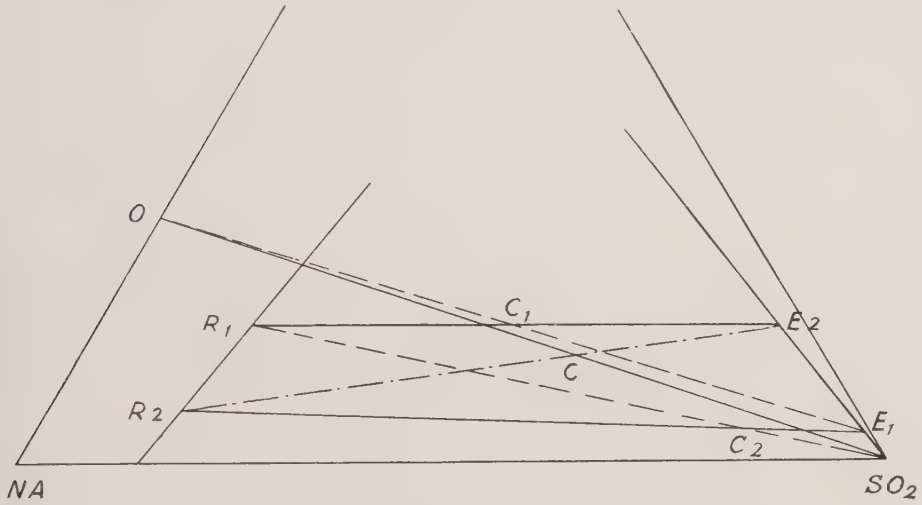

Fig. 38. Deux extractions par l'SO_2 pur en contre-courant.

On aura dans la fig. 38:

$$e_2 = \frac{CR_2}{R_2E_2} \cdot (1 + x)$$

$$r_1 = \frac{C_1E_2}{C_1R_1} \cdot e_2$$

et

$$r_1 = \frac{C_2S}{C_2R_1} \cdot x \qquad \text{(S est le sommet } SO_2\text{)}$$

Il en résulte que la condition suivante doit être satisfaite:

$$\frac{C_1E_2}{C_1R_1} \cdot \frac{CR_2}{R_2E_2} \cdot \frac{C_2R_1}{C_2S} \cdot \frac{1 + x}{x} = 1.$$

---

[1]) C indique la composition pour 1 partie en poids d'huile + x parties en poids d'SO_2.

En établissant ce rapport pour R_2 auquel on donne diverses valeurs et après mesure sur le diagramme, on peut établir graphiquement la valeur du pourcentage en aromatiques de R_2 se rapportant à 1.

Rapportons-nous à la figure 39 pour le calcul se référant à *trois* extractions par l'SO_2 pur en contre-courant.

Nous partons de nouveau de R_3 et de plus de E_1, E_3 et R_1. On ne dispose pas encore ainsi de données suffisantes, de sorte

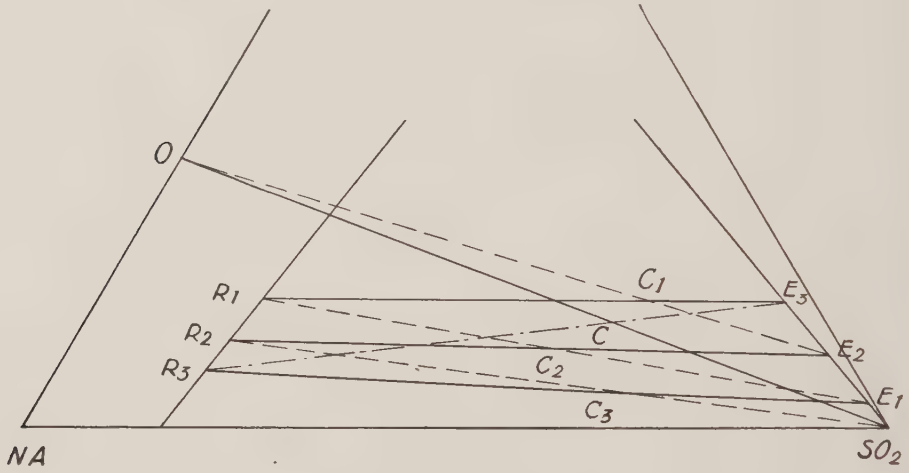

Fig. 39. Trois extractions par l'SO_2 pur en contre-courant.

qu'on est obligé d'admettre une autre valeur, p.e. E_2. La figure devra satisfaire alors aux conditions suivantes:

1re condition:

$$r_3 = \frac{C_3E_1}{C_3R_3} \cdot \frac{C_2R_1}{C_2E_1} \cdot \frac{C_1E_3}{C_1R_1} \cdot e_3$$

et

$$r_3 = \frac{CE_3}{CR_3} \cdot e_3$$

2ième condition:

$$x = \frac{C_3R_2}{C_3S} \cdot \frac{C_2E_2}{C_2R_2} \cdot \frac{C_1O}{C_1E_2} \times 1$$

Pour les valeurs admises de R_3 et E_2 on calcule alors les facteurs α et β,

$$\alpha = \frac{C_3E_1}{C_3R_3} \cdot \frac{C_2R_1}{C_2E_1} \cdot \frac{C_1E_3}{C_1R_1} \cdot \frac{CR_3}{CE_3}$$

et

$$\beta = \frac{C_3R_2}{C_3S} \cdot \frac{C_2E_2}{C_2R_2} \cdot \frac{C_1O}{C_1E_2} \cdot \frac{1}{x}$$

On prend ensuite d'autres valeurs d'E_2, jusqu'à ce qu'il soit satisfait à l'une des deux conditions, on prend ensuite une autre valeur de R_3, etc.

Le cas de m extractions par SO_2 pur en contre-courant peut être résolu graphiquement à l'aide des valeurs obtenues pour $m = 1$, $m = 2$ et $m = 3$. On connait notamment encore le point pour lequel $m = \infty$, c'est-à-dire A = 0%. Si donc on porte dans un diagramme les valeurs calculées des % A en fonction de m ou mieux de $1/m$, il sera possible de déduire de la ligne obtenue le % en A pour les autres valeurs de m (voir fig. 37). Cette ligne est presque droite. Si donc on obtient après m extractions un raffinat avec a_m % de A, on obtiendra, après $(m + 1)$ extractions un produit raffiné avec une teneur en aromatiques de $\frac{m}{m+1}\ a_m$ %.

Considérons à présent l'extraction par l'$SO_2 + C_6H_6$.

Il est résulté des recherches de la Section 4, que la composition des phases d'extrait n'est pas située sur la courbe binodale, après addition de benzène au système, telle que celle-ci fut établie à l'aide des températures de saturation, mais qu'elle a son emplacement sur la binodale pour 0% de B. Cette binodale a été conservée ici aussi pour le système NA—A—B—SO_2.

Tout comme cela a eu lieu pour l'extraction à l'aide de l'SO_2 pur, nous pouvons de nouveau déduire des figures 34 et 35 les phases coexistentes. Ces chiffres sont représentés graphiquement dans les figures 40 et 41. La fig. 40 indique l'allure de la différentiation d'A et de B par rapport au pourcentage total en aromatiques de la phase du produit raffiné, pour différentes valeurs de B/(A + B) de cette phase.

La fig. 41 donne le pourcentage total en aromatiques de la phase de l'extrait par rapport au pourcentage total en aromatiques de la phase du produit raffiné pour diverses valeurs de $\frac{B}{A+B}$ de la phase du raffinat.

Supposons que une partie en poids d'huile soit traitée *une* fois par x parties en poids d'$SO_2 + y$ parties en poids de B. Nous connaissons de ce complexe le pourcentage total en aromatiques et le rapport $\frac{B}{A+B}$. On pourra déduire de ces valeurs, à l'aide

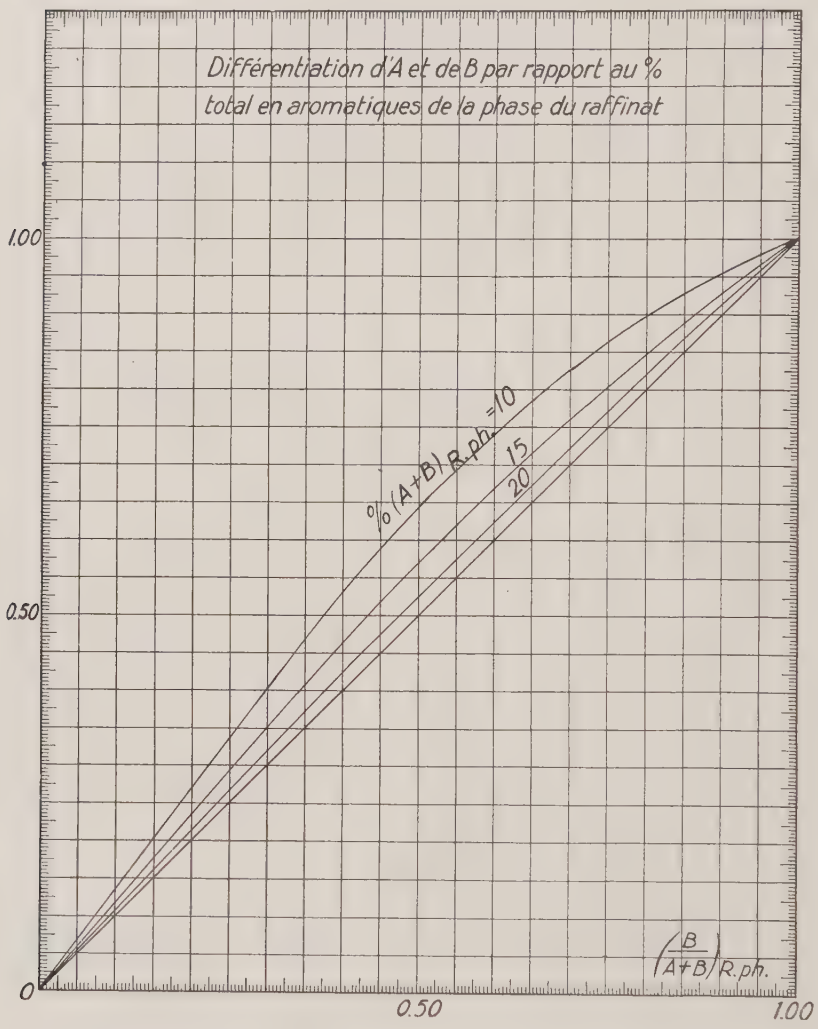

Fig. 40. Différentiation d'A et de B par rapport au pourcentage total en aromatiques de la phase du produit raffiné pour différentes valeurs de $\frac{B}{A+B}$ de cette phase.

de la fig. 41, d'une manière approximative, la différence du pourcentage total en aromatiques des deux phases. On peut tirer de

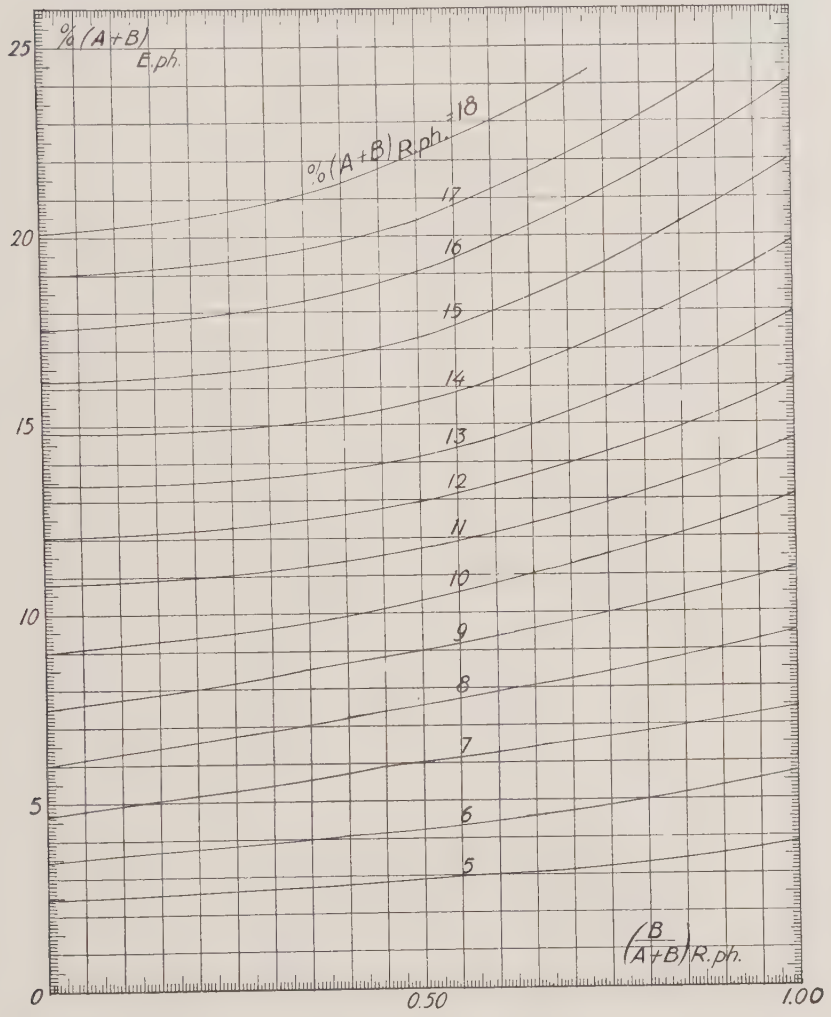

Fig. 41. Pourcentage total en aromatiques de la phase de l'extrait par rapport au pourcentage total en aromatiques de la phase du produit raffiné pour diverses valeurs de $\frac{B}{A + B}$ de la phase du raffinat.

là, à l'aide de la binodale (notamment par des mesures de longueurs sur le diagramme triangulaire), quel doit être le rapport

des quantités en poids des deux phases. La fig. 40 permet alors de lire le rapport $\frac{B}{A+B}$ pour chacune des deux phases. Ces données permettent alors de calculer la teneur en A et le rendement en produit raffiné.

Si on extrait *deux* fois en contre-courant par un mélange d'SO_2 et de C_6H_6, on peut raisonner comme suit (voir fig. 42): R_1 n'est pas traité cette fois par l'SO_2 pur, mais par le mélange qui est représenté par le point Z. On doit supposer maintenant deux données concernant la phase du raffinat, à savoir les pourcentages

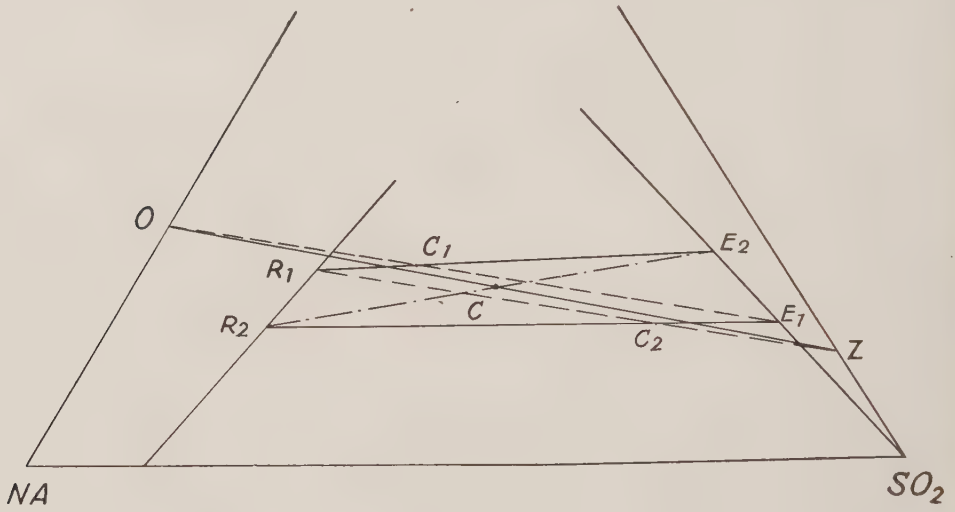

Fig. 42. Deux extractions par un mélange d'SO_2 + C_6H_6 en contre-courant.

A et B, de sorte qu'il doit être satisfait à deux conditions. Celles-ci sont p.e.:

$$\alpha = (1 + x + y) \cdot \frac{CE_2}{R_2E_2} \cdot \frac{R_2C_2}{C_2E_1} \cdot \frac{C_1E_1}{OC_1}$$

et

$$\beta = \frac{A_O + \frac{OC_1}{C_1E_1} \cdot A_{E_1}}{1 + \frac{OC_1}{C_1E_1}} \cdot \frac{1 + \frac{R_1C_1}{C_1E_2}}{A_{R_1} + \frac{R_1C_1}{C_1E_2} \cdot A_{E_2}}$$

(A_O = % en A de l'huile, A_{E_1} = % en A de E_1 et A_{E_2} = % en A de l'extrait E_2).

α et β doivent maintenant être tous deux égaux à 1.

Lorsque la teneur en benzène devient trop élevée, ce calcul devient trop inexact en raison de l'emplacement des lignes de conjugaison.

Si on extrait *trois* fois en contre-courant avec le mélange, on devra supposer quatre données, par exemple le % en A et le % en B de R_3 et E_2 (voir fig. 43). Le calcul devient extrèmement compliqué.

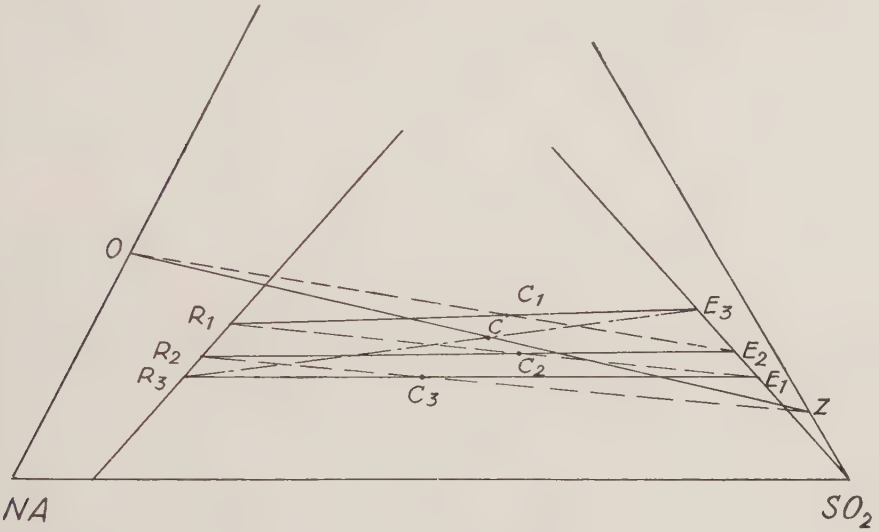

Fig. 43. Trois extractions par un mélange d'$SO_2 + C_6H_6$ en contre-courant.

Les conditions seront:

$$\alpha = \frac{C_3E_1}{R_3C_3} \cdot \frac{C_2R_1}{C_2E_1} \cdot \frac{C_1E_1}{C_1R_1} \cdot \frac{CR_3}{CE_3}$$

$$\beta = \frac{R_2C_3}{C_3Z} \cdot \frac{C_2E_2}{C_2R_2} \cdot \frac{C_1O}{C_1E_2} \cdot \frac{1}{x+y}$$

$$\gamma = \frac{A_O + \frac{OC_1}{C_1E_2} \cdot A_{E_2}}{1 + \frac{OC_1}{C_1E_2}} \cdot \frac{1 + \frac{R_1C_1}{C_1E_3}}{A_{R_1} + \frac{R_1C_1}{C_1E_3} \cdot A_{E_3}}$$

et

$$\delta = \frac{A_{R_1} + \frac{R_1C_2}{C_2E_1} \cdot A_{E_1}}{1 + \frac{R_1C_2}{C_2E_1}} \cdot \frac{1 + \frac{R_2C_2}{C_2E_2}}{A_{R_2} + \frac{R_2C_2}{C_2E_2} \cdot A_{E_2}}.$$

Au cas où l'extraction aurait lieu m fois en contre-courant par le mélange, on pourra construire, de la manière indiquée plus haut, à l'aide des données obtenues pour $m = 1$, $m = 2$ etc. une représentation graphique analogue à celle qui fut déjà exposée pour m extractions en contre-courant par l'SO_2 pur.

6. L'extraction par l'SO_2 liquide de mélanges d'hydrocarbures constituants d'essence de pétrole.

L'augmentation du rapport de compression des moteurs à explosion a provoqué la demande croissante de combustibles à propriétés indétonantes, surtout pour les moteurs à essence pour automobiles et avions. L'essence ordinaire, pauvre en hydrocarbures aromatiques, ne possède cette propriété que d'une manière très limitée et il n'est pas étonnant par conséquent que l'on ait tâché d'accroître autant que possible les propriétés indétonantes des carburants en général et de l'essence en particulier.

En Amérique, la General Motors Cy. a effectué de très nombreuses recherches dans cette voie, afin de réaliser des carburants dont les propriétés puissent aller de pair avec le développement des moteurs à essence construits par cette Compagnie. À titre d'exemples de substances ayant été essayées par la Société en question pour diminuer par leur addition la tendance à détoner, je signalerai ici l'iode, les combinaisons organiques de chlore et de brome, etc. Le plomb tétraéthyle fut finalement reconnu comme étant un adjuvant antidétonant très favorable. Quelques centièmes pour-cent suffissent à élever le pouvoir antidétonant d'une essence à forte tendance à détoner à des H.U.C. de 6 et plus. Son inconvénient est dû toutefois à sa grande toxicité. Aux Etats-Unis son usage fut prohibé, après une succession d'accidents survenus au cours de la fabrication et de l'emploi du plomb tétraéthyle. Etant données pourtant les propriétés antidétonantes si favorables de ce produit, on créa en Amérique la Ethyl Gas Corporation,

due à l'action commune de la General Motors Cy., de la Standard Oil Cy. de New Yersey et de la Dupont de Nemours & Co. La „Corporation" en question parvint à réobtenir l'autorisation de l'emploi du plomb tétraéthyle comme antidétonant moyennant certaines restrictions et le plus souvent mélangé à des composés bromés organiques. Les règlements, suivant lesquels ce produit dangereux peut être vendu, autorisent la Ethyl Gas Corporation à prescrire aux producteurs de l'essence des obligations concernant les mesures de précaution à prendre, la qualité de l'essence, la quantité d'antidétonant, la couleur à donner au produit formé, etc. Le producteur se voit obligé de cette manière à payer non seulement très cher pour un procédé et un produit brevetés, mais il se trouve en fait également sous le contrôle du vendeur de ce produit, ce qui n'est pas toujours agréable. Aussi est-ce aux propriétés particulièrement bonnes de cet antidétonant que le plomb tétraéthyle doit malgré tout son usage assez répandu.

Plus tard le fer pentacarbonyle fut mis sur le marché par la I.G. Farbenindustrie, antidétonant également toxique il est vrai, mais beaucoup moins que le plomb tétraéthyle. Il partage toutefois avec le plomb tétraéthyle la propriété d'augmenter dans une forte mesure le pouvoir antidétonant de l'essence. Il fut admis sans plus comme antidétonant en Europe, mais son usage ne s'est pas répandu dans la mesure à laquelle on aurait pu s'attendre au début. Il présente, en effet, la propriété désagréable de produire des dépots d'oxydes de fer dans les moteurs.

Une autre solution du problème du pouvoir antidétonant de l'essence, est basée sur l'action antidétonante extraordinaire du benzène et de ses homologues. Avant la guerre on considérait encore, comme indésirable, la présence de benzène dans l'essence. On fut amené depuis à ajouter des quantités considérables d'hydrocarbures aromatiques, sous forme de benzène, à l'essence pour moteurs et avec succès. On devint cependant ainsi tributaire de l'industrie du benzène. En Allemagne, où les installations rationnelles de récupération des produits accessoires des industries du coke et du gaz d'éclairage existent sur une grande échelle, on fut à même, généralement parlant, de couvrir les besoins en benzène pour moteurs. Aux Etats-Unis cependant, où le trafic par automobiles a acquis une telle importance, il n'était pas possible de couvrir de cette manière les besoins en benzène; aussi fallut-il

se procurer les hydrocarbures aromatiques désirés d'une autre manière.

C'est là que le procédé d'extraction par l'SO_2 liq. apporta la solution: on rendit l'essence indétonante en y ajoutant les fractions à point d'ébullition le plus bas de l'extrait de lampant. Ce procédé n'était cependant pas encore suffisamment efficace pour produire des effets antidétonants suffisants. C'est pourquoi il fallait rechercher une autre source d'adjuvants antidétonants; on s'adressa à l'essence de cracking dont les propriétés furent étudiées avec soin. On reconnut que ces produits de cracking, encore moins saturés, étaient il est vrai plus antidétonants que les essences de jet direct, mais que leur pouvoir antidétonant était encore insuffisant pour les moteurs modernes. C'est ici vraiment que le processus d'extraction en question fut le véritable deus ex machina.

Il résultait des recherches de W. Grote[1]) & d'autres que ce sont surtout les fractions d'une essence bouillant de 175 à 220° C qui sont responsables des propriétés détonantes de celle-ci. À ces recherches est dû le procédé d'extraction à l'SO_2 liq. de l'essence de cracking, dans le but d'augmenter son pouvoir antidétonant. Ce processus d'extraction acquit ainsi de l'importance pour l'industrie de l'essence, après avoir été employé avec succès aux kérosènes et aux huiles de graissage. Au cours de la distillation de l'essence la fraction bouillant de 175 à 220° C fut isolée et extraite à l'SO_2 liq. L'extrait obtenu ainsi fut réuni de nouveau à l'essence. Le résultat était ainsi constitué d'une essence pour moteurs, d'où les constituants fortement détonants avaient été éloignés et où la teneur en hydrocarbures non-saturés et aromatiques était accrue, à la suite de quoi en effet le pouvoir antidétonant du produit devait être sensiblement amélioré. Le fait d'éliminer une partie des fractions à point d'ébullition élevé, entraîne comme conséquence une augmentation de volatilité de l'ensemble, ce qui fournit l'occasion d'élever la fraction initiale jusqu'à 230° C et plus, au lieu de la limiter à 220° C, comme c'est l'usage pour l'emploi des adjuvants antidétonants.

Le procédé indiqué ici sommairement a permis de raffiner d'une manière très satisfaisante les essences pour moteurs et tout particulièrement celles provenant des distillats de cracking, comme des

---

[1]) Bibliographie Nos. 33 et 39.

recherches étendues, effectuées dans le monde entier ont eu l'occasion de le montrer. La qualité de l'essence de cracking joue évidemment ici un rôle important; cette qualité dépend à son tour du produit ayant servi de point de départ, ainsi que de la manière dont le crackage eut lieu. On peut s'attendre aux meilleurs résultats de ce procédé, lorsque une grande quantité de constituants solubles dans l'SO_2 liq. est contenue dans les fractions bouillant au delà de 175° C. La teneur en soufre des essences raffinées de cette manière peut accuser une augmentation vis-à-vis du point de départ, mais cela n'a qu'une importance secondaire, car, dans ces cas, il faudra généralement procéder à la désulfuration, que le procédé en question ait été employé ou non.

On comprend ainsi par ce qui précède, la grande valeur des essences de distillation directe à haute teneur en hydrocarbures aromatiques (p.e. celles de Bornéo) et, *dans une mesure encore bien plus forte celle des extraits par l'SO_2 de ces essences*, lorsqu'il s'agit de leur emploi comme carburant pour les moteurs à essence à rapport de compression élevé, avant tout donc comme essences d'aviation. On acquiert par là une idée de l'évolution qui a conduit dans ces dernières années à la construction d'appareils d'extraction spéciaux pour le traitement de l'essence par l'SO_2 liq.

Voici quelques résultats d'extraction au laboratoire par l'SO_2 liq. de distillats de pétrole (*turpine range* 145—185° C).

1) Un distillat de pétrole d'une huile brute de Bornéo à base de paraffine fut extrait pour l'extrait théorique maximum (350% en vol. d'SO_2). Les résultats furent les suivants:

	Distillat	Prod. raff.	E.T.M.
P. sp./15° C	0.812	0.766	0.834
Couleur en mm. Stammer	w.w.	w.w.	180
Flashpoint A.P.	93° F	83° F	90° F
Aromatiques (% en poids)	46.2	2.2	66.5
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.767	0.764	0.771
Distillation d'après A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	147° C	147° C	143° C
dist. de 10% en vol. à	151° C	154° C	148° C
20%	152° C	156.5° C	150.5° C
30%	154° C	158.5° C	152° C

	Distillat	Prod. raff.	E.T.M.
40%	155.5° C	160° C	153.5° C
50%	157° C	162° C	156° C
60%	159° C	164° C	158° C
70%	161.5° C	166° C	160.5° C
80%	165° C	169° C	163.5° C
90%	170° C	174° C	169° C
Point d'ébullition final	183° C	189° C	185° C
Résidu en % en vol.	1.2	1.2	1.2
Perte à la dist. en % en vol.	0.3	0.3	0.3
Distillat —150° C en % en vol.	5.5	3.0	18.0
—175° C „	95.0	92.0	95.5

Le rendement théorique maximum en *extrait* comporte donc 69.5% en poids.

2) Une fraction correspondante d'une huile brute de Bornéo à base d'asphalte fut extraite pour l'extrait théorique maximum (450% en vol d'SO_2). Ces expériences donnèrent les résultats suivants:

	Distillat	Prod. raff.	E.T.M.
P. sp./15° C	0.820	0.773	0.836
Couleur en mM. Stammer	150	W.W.	75
Flashpoint A.P.	86° F	76° F	85° F
Aromatiques en % en vol.	49.6	2.6	64.7
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.777	0.771	0.779
Distillation d'après A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	144° C	141° C	142° C
Dist. de 10% en vol. à	150° C	152° C	148° C
20%	153° C	155° C	151° C
30%	155° C	158° C	153° C
40%	156.5° C	160° C	155° C
50%	158° C	162° C	157° C
60%	160.5° C	164° C	158.5° C
70%	162.5° C	167° C	161° C
80%	165° C	170° C	165° C
90%	169.5° C	176° C	170° C
Point d'ébullition final	184° C	195° C	190° C
Résidu en % en vol.	1.2	1.3	1.2
Perte à la distillation en % en vol.	0.3	0.3	0.3
Distillat —150° C „	10.0	7.0	17.0
„ —175° C „	95.5	89.0	94.5

Le rendement théorique maximum en *extrait* de cette huile comporte donc 76% en poids.

Il résulte de recherches étendues, que, à température égale, l'aire hétérogène du système ternaire A—NA—SO_2 de distillats d'essence est notablement plus petite que pour les distillats de kérosène

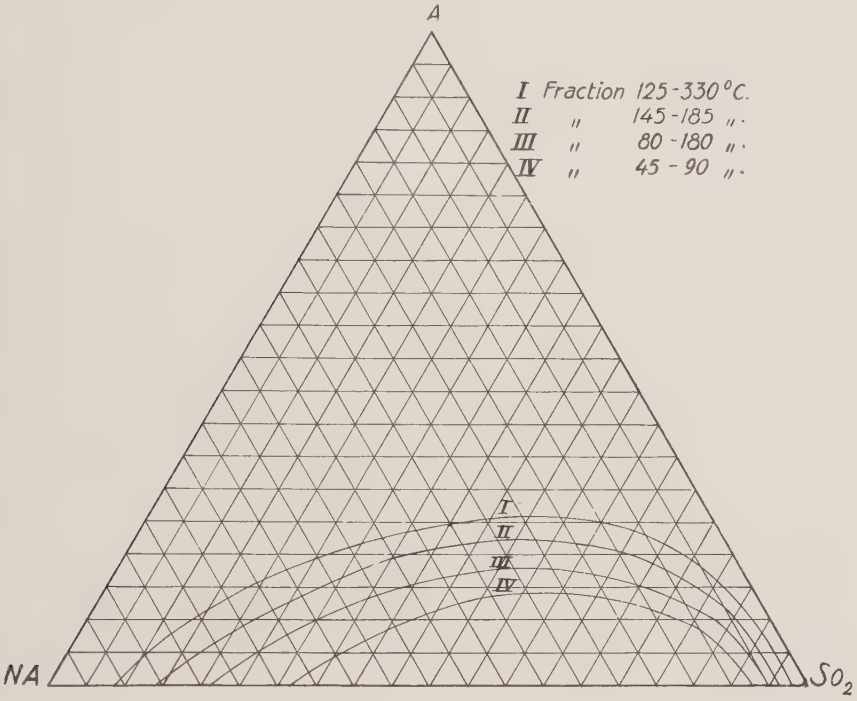

Fig. 44.

du même produit brut. Cela résulte e.a. clairement de la figure 44. Celle-ci représente les isothermes que j'ai établis au cours de recherches à —10° C, se rapportant à des fractions d'essence et de kérosène d'une huile brute de Bornéo à base de paraffine.

Il en résulte que, si l'on compare l'extraction à l'SO_2 liq. de l'essence à celle des kérosènes:

a) qu'il faudra opérer pour l'essence avec plus d'SO_2 (resp. plus de contre-courant);

b) qu'il sera désirable d'opérer à temperature plus basse.

Une quantité d'essence lourde fut extraite à —10° C par l'SO_2 suivant le principe du contre-courant dans le but d'obtenir le plus possible d'extrait à teneur aussi élevée que possible en hydrocarbures aromatiques. Comme suite à une série d'essais, l'extrait théorique maximum de cette essence lourde avait un p. sp./15° C de 0.839. Cet extrait avait été obtenu par extraction en contre-courant par l'SO_2 liq.

On trouvera ci-dessous les données analytiques concernant cette essence lourde, ainsi que les produits raffinés et l'extrait qui en proviennent.

	Essence lourde	Produit raffiné	Extrait
P. sp./15° C	0.815	0.774	0.839
Couleur en mM. Stammer	w.w.	w.w.	350
Flashpoint A.P.	86° F	85° F	89° F
Aromatiques en % en poids	46.0	5.4	67.4
Distillation d'après A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	144° C	144° C	143° C
Dist. de 10% en vol.	149° C	152° C	149° C
20%	152° C	155° C	152° C
30%	155° C	158° C	155° C
40%	156.5° C	161° C	157° C
50%	160° C	163° C	159° C
60%	162° C	166° C	161.5° C
70%	165° C	168° C	164° C
80%	168° C	173° C	167° C
90%	173° C	177° C	172° C
Point d'ébullition final	186° C	187° C	185° C
Résidu en % en vol.	1.1	1.1	1.1
Perte à la dist. en % en vol.	0.3	0.3	0.3
Test au PbO_2 en mM Stammer	—	w.w.	25
Tendence à form. de suie	—	—4	—

Le rendement en *extrait* était de 65.0% en poids.

Dans la suite nous indiquerons les résultats de l'examen d'une fraction d'essence 140/200 de distillat-Dubbs-sous-pression provenant de résidu (fuel) d'huile brute de Bornéo à base de paraffine. Les propriétés de cette essence de cracking étaient les suivantes:

P. sp./15° C	0.786
Couleur en mM Stammer	135
Distillation d'après A.S.T.M.	
Point d'ébullition initial	139° C
Dist. de 10% en vol.	165° C
20%	170° C
30%	176° C
40%	178° C
50%	181° C
60%	182.5° C
70%	185° C
80%	187° C
90%	191° C
Point d'ébullition final	205° C
Distillat —150° C en % en vol.	2.0
—200° C „	97.5
Résidu „	1.3
Perte à la dist. „	0.2
Aromatiques (constituants sulfonables)	36.6% en poids
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.775

Cette essence fut traitée par plusieurs doses d'SO_2 suivant le système d'équilibre à —10° C. Le résultat de ces extractions d'essai fut le suivant:

Pourcentage d'SO_2 par rapport à l'huile (en volume)	Produit raffiné			Extrait		
	P. sp. à 15° C	Arom. % poids	Rend. % poids	P. sp. à 15° C	Arom. % poids	Rend. % poids
50	0.782	34.1	91.1	0.831	63.7	8.9
75	0.779	32.3	86.1	0.830	62.5	13.9
100	0.777	32.0	81.8	0.827	61.9	18.2
150	0.773	29.2	73.9	0.825	60.8	26.1
200	0.771	27.6	69.2	0.822	59.3	30.8
300	0.769	26.4	63.1	0.817	57.6	36.9
[1]) 200+300	0.765	23.6	52.2	0.810	52.7	47.8

Il résulte des chiffres qui précèdent que, en augmentant la dose d'SO_2, l'on n'observe aucune augmentation *jusqu'à un maximum*

[1]) Après un premier traitement par 200% d'SO_2, l'extrait fut soutiré et le produit raffiné fut traité à nouveau par 300% d'SO_2. Les extraits obtenus furent réunis.

ni du poids spécifique, ni de la teneur en aromatiques de l'extrait. Au contraire dès le premier extrait que pratiquement l'on puisse obtenir, le p. sp. et la teneur en aromatiques diminuent lorsque la dose d'SO_2 augmente. Cela signifie graphiquement, que le point d'intersection de la ligne essence de cracking—SO_2 et de la courbe binodale de —10° C est conjugué à un point, représentant la composition d'un extrait, ayant déjà dépassé l'extrait théorique maximum. L'extrait obtenu en premier lieu est situé à proximité immédiate de l'extrait théorique maximum. Il en résulte qu'il n'est possible *par une seule extraction* d'obtenir de cette essence de cracking qu'un très faible rendement (moins de 10%) de l'extrait le „meilleur". Par des extractions répétées on pourra bien obtenir l'extrait maximum ainsi qu'un rendement supérieur du „meilleur" extrait, mais en pratique il sera très difficile de réaliser cet extrait maximum. Afin d'obtenir celui-ci, il faudra opérer comme suit:

On prépare d'abord un extrait en traitant p.e. par 300% d'SO_2. Cet extrait, après élimination de l'SO_2 qu'il contient, est traité à nouveau par l'SO_2 liq.; on peut s'attendre à un accroissement du p. sp. et de la teneur en aromatiques de l'extrait qui se séparera à chaque reprise sous l'action de quantités croissantes d'SO_2, à condition toutefois qu'on ait réalisé le produit de départ exact (le premier extrait).

On peut également obtenir ces extraits en laissant s'évaporer partiellement l'SO_2 du premier extrait préparé (à 300% d'SO_2).

Les résultats de la première méthode furent les suivants:

L'essence de cracking donna avec 300% d'SO_2 un extrait aux propriétés suivantes:

Poids spécifique/15° C: 0.816
Aromatiques : 57.0% en poids.

Cet extrait fut traité par des pourcentages croissants d'SO_2, ce qui fournit les produits raffinés et les extraits suivants:

Pourcentage d'SO_2 (en vol.)	Produit raffiné			Extrait		
	P. sp./ 15°	Aromatiques	Rend. [1])	P. sp./ 15°	Aromatiques	Rend. [1])
130	0.795	46.9	21.7	0.822	59.8	78.3
200	0.786	38.9	25.8	0.827	63.3	74.2
300	0.780	33.5	25.4	0.829	65.0	74.6
350	0.776	30.1	24.6	0.830	65.0	75.4

[1]) Calculé par rapport à l'extrait de départ.

L'extrait maximum de l'essence de cracking étudiée aura un poids spécifique à 15° C de 0.830 à 0.831 et une teneur en aromatiques de 65% environ. Il répond à peu près à l'extrait isolé en premier lieu dans la première série d'extractions mentionnées. Si cet extrait avait été fait par une seule extraction à l'SO_2 liq. de l'essence de cracking, on n'aurait évidemment pu obtenir un rendement supérieur à 8.9%. En se servant toutefois de la méthode indiquée plus haut pour l'obtention de l'extrait maximum, il sera pratiquement possible d'obtenir un rendement de $36.9 \times 0.754 = 27\%$ environ (calculé par rapport à l'essence de cracking).

Afin de pouvoir calculer le rendement théorique maximum que l'on pourrait atteindre par des extractions composées, nous avons d'abord privé complètement une quantité donnée d'essence de cracking des aromatiques en la traitant 1 fois par 50% et 4 fois par 100% d'SO_2, après quoi l'extrait formé fut éliminé à chaque reprise. Le p. sp./15° C de la fraction d'essence, privée entièrement des hydrocarbures aromatiques solubles dans l'SO_2, était de 0.764. Il en résulterait un rendement théorique maximum, en extrait maximum, de 33%. Il est toutefois exclu de pouvoir atteindre ce rendement dans la pratique. En se contentant d'un extrait, dont la teneur en aromatiques serait plus minime que celle de l'extrait maximum, p.e. 57.6%, il serait possible d'obtenir, par une seule extraction de l'essence de cracking en question, un rendement de près de 37%.

Le traitement des essences de cracking, pour lesquelles la forme de la courbe binodale et des lignes de conjugaison du diagramme triangulaire A—NA—SO_2 répond à celle qui vient d'être indiquée, devra se faire dans des installations où il faudra réaliser un compromis entre les diverses possibilités et se résigner, en vue du rendement, à produire un extrait, ayant, pour un rendement raisonable, une teneur en A encore satisfaisante.

Voici les résultats d'une extraction d'essai suivant le système d'équilibre, par 300% d'SO_2 et à —10° C, d'une fraction d'essence d'un trajet d'ébullition légèrement différent, provenant du même distillat sous pression-Dubbs:

	Essence de Cracking	Produit raff.	Extrait
P. sp./15° C	0.804	0.783	0.846
Couleur en mM Stammer	55	115	U+(Union)
Distillation A.S.T.M.			
Point d'ébullition initial	125° C	156° C	120° C
Dist. de 10% en vol.	180° C	182° C	177.5° C
20%	187.5° C	188° C	185° C
30%	189° C	191° C	189° C
40%	190° C	193° C	192° C
50%	192° C	195° C	195° C
60%	195° C	196° C	196° C
70%	197° C	197.5° C	198° C
80%	198.5° C	199° C	199° C
90%	201° C	201.5° C	202° C
Point d'ébullition final	208° C	209° C	210° C
Aromatiques en % en poids	41.3	28.3	65.1
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.788	0.720	0.778
Rendement en % en poids	—	64.5	35.5

Le rendement en extrait de cette essence de cracking par 300% d'SO_2 est un peu plus faible que celui de la première essence de cracking, mais la teneur en A de l'extrait obtenu, est plus élevée.

Toutes les recherches décrites jusqu'à présent concernant l'extraction de l'essence avaient lieu avec des fractions d'essence à trajet d'ébullition relativement élevé. Comme l'hydrocarbure aromatique à point d'ébullition le plus bas (benzène) a un point d'ébullition de 80° C, on pourrait croire à première vue qu'il est dénué de sens d'extraire par l'SO_2 liq. des fractions d'essence, bouillant au dessous de cette température. On pourrait se figurer notamment que ces hydrocarbures (donc exclusivement NA),

1° devraient quand même parvenir dans le produit raffiné,

2° devraient n'offrir que des difficultés par suite de leur volatilité lors du traitement des essences dans les installations et

3° pourraient avoir un H.U.C. convenable et qu'il serait par conséquent regrettable de les faire passer de l'essence dans le produit raffiné.

Ce qui est dit au 2° est certainement exact, mais il y a évidem-

ment des moyens d'éliminer les difficultés pouvant se présenter dans la pratique de l'extraction (surtout au cours de l'évaporation de l'SO_2 hors du produit raffiné et de l'extrait).

En ce qui concerne ce qui a été dit au 1°, il y a lieu de songer que, lors de l'extraction par l'SO_2, une partie importante des NA (donc hydrocarbures aliphatiques et naphtènes) passe dans la couche de l'extrait, de sorte que seule *une partie* des fractions bouillant au dessous de 80° C parvient dans le produit raffiné et que l'inconvénient signalé au 3° ne pourrait se faire valoir tout au plus qu'en partie.

Sous ce rapport il est très important de connaître comment changent les H.U.C. des différents termes d'un groupe déterminé d'hydrocarbures et de savoir si les naphtènes ont en général des H.U.C. plus élevés que les hydrocarbures aliphatiques.

Lorsque le H.U.C. des hydrocarbures aliphatiques bouillant au dessous de 80° C ne serait pas plus avantageux que celui des termes de cette série bouillant au delà de cette température, il n'y aura lieu d'ajouter à une essence déterminée à H.U.C. exigé élevé, que la quantité de ces hydrocarbures précités tout juste nécessaire pour obtenir la volatilité désirée; on n'en ajoutera d'ailleurs uniquement qu'au ces où cette volatilité ne pourrait être atteinte par les plus légers des hydrocarbures aromatiques (bouillant au delà de 80° C). Ce qui importe d'ailleurs n'est pas tant un H.U.C. encore „bon" des NA, mais bien le H.U.C. en tout cas d'autant *meilleur* des A. C'est pour ce motif qu'on se propose autant que possible d'extraire les NA des essences devant répondre à un H.U.C. élevé.

Une autre question est celle de savoir si les membres du groupe des naphtènes ont un H.U.C. notablement plus élevé que celui des hydrocarbures aliphatiques à point d'ébullition correspondant, tant les normaux que les isomères, qui peuvent encore avoir entre eux des H.U.C. différents. Si tel est notamment le cas, on conçoit que la séparation des hydrocarbures aliphatiques et des naphtènes (et surtout les termes de ces groupes ayant des points d'ébullition inférieurs à 80° C) pourra avoir une grande importance pour l'obtention de carburants devant répondre à un H.U.C. élevé.

Nous y reviendrons d'ailleurs par la suite.

Je désire mentionner à présent quelques résultats d'une étude d'une essence à trajet d'ébullition partant de 80° C.

Une essence de distillation directe d'un mélange d'huile brute de Bornéo à base de paraffine et à base d'asphalte fut traitée à —10° C par diverses doses d'SO_2, suivant le système de l'équilibre.

Au cours de ces extractions nous avons reconnu qu'on pouvait obtenir l'E.T.M. par 250% en vol d'SO_2.

Les propriétés de l'essence en question, de l'E.T.M. et du produit raffiné conjugué, étaient les suivantes:

	Essence „straight-run"	Produit raffiné	Extrait
P. sp./15° C	0.794	0.760	0.810
Couleur en mM Stammer	w.w.	w.w.	220
Point d'ébullition initial	80° C	88° C	79° C
% en vol. jusqu'à 100° C	7.0	3.0	12.0
150° C	84.0	73.0	86.0
175° C	97.0	94.0	96.0
Point d'ébullition final	181° C	195° C	180° C
% en poids d'aromatiques	42.9	9.2	58.8
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.749	0.750	0.752
Tension de vapeur à 30° C en mM de Hg	69	46	72
Rendement en % en poids	—	30.5	69.5

La teneur en aromatiques de cette essence peut donc être élevée de 42.9 à 58.8% par extraction ordinaire à l'SO_2 liq.

Pour la préparation d'extraits de distillats d'essence dans le but d'obtenir de cette manière un bon carburant indétonant, il est évidemment important d'élever autant que possible la teneur en aromatiques de ces extraits, ce qui peut être atteint entre autre par extraction à température plus basse que ce n'est généralement le cas. À côté de difficultés d'ordre technique amenées par là, on peut aussi considérer comme un inconvénient que le poids spécifique de l'extrait obtenu à basse température augmente au même titre que la teneur en hydrocarbures aromatiques. Ce surcroît de poids spécifique doit être accepté par dessus le marché.

Afin de donner une idée de la mesure suivant laquelle l'extrait subit une amélioration par traitement à des températures plus basses que —10° C, je ferai suivre ici quelques résultats d'extractions à différentes températures, suivant le système de l'équi-

libre, de l'extrait maximum qui fut obtenu aux dépens d'une essence lourde (*turpine boiling range*). Ces extractions à basse température n'ont pas été effectuées sur l'essence lourde elle-même, mais sur l'extrait, afin d'éviter l'apparition d'une phase solide (cire de paraffine).

Nous avons encore contrôlé d'abord que cet extrait était bien l'E.T.M. de l'essence lourde à —10° C, par des traitements avec des quantités croissantes d'SO_2 à la température indiquée. Il ne fut pas possible d'obtenir de trace de séparation de produit raffiné à —10° C par n'importe quel rapport SO_2/huile. Nous avions donc bien affaire à l'extrait théorique maximum. Celui-ci fut traité par différentes doses d'SO_2 à —20° C, —30° C et —38°C [1]).

Les propriétés des E.T.M. obtenus à ces températures sont reprises ci-dessous:

Température	—10° C	—20° C	—30° C	—38° C
P. sp./15° C de l'E.T.M.	0.839	0.846	0.853	0.856
Aromatiques en % en poids.	67.0	73.9	80.7	83.8

Le produit originel, ayant servi de point de départ, avait un P. sp./15° C de 0.815 et une teneur en aromatiques de 46% en poids.

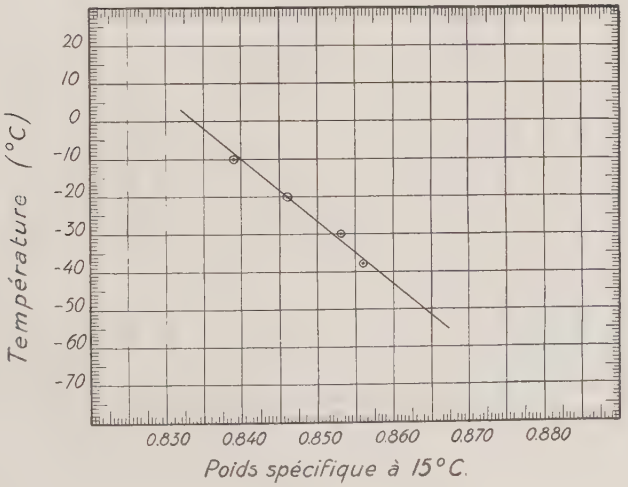

Fig. 45.

[1]) Les basses températures furent obtenues par réfrigération externe.

Les données numériques précédentes sont représentées graphiquement dans les figures 45, 46 et 47.

Il résulte des deux premières fig. que l'accroissement du p. sp.

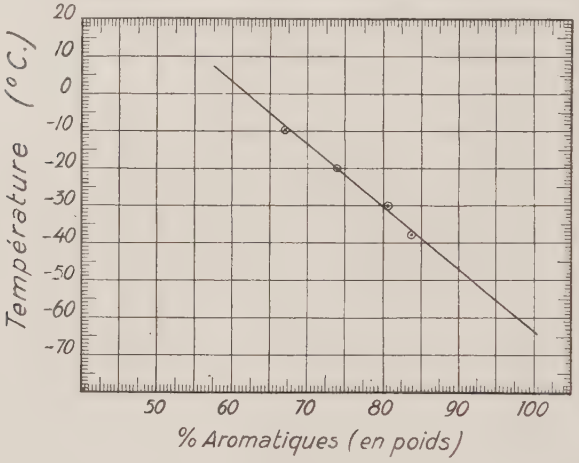

Fig. 46.

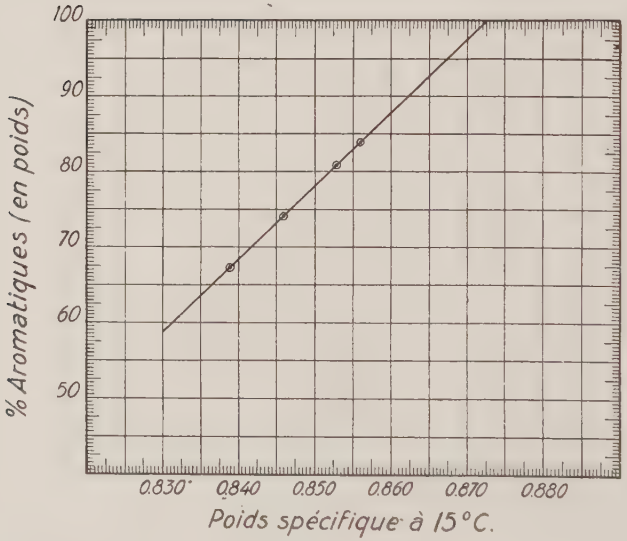

Fig. 47.

et de la teneur en aromatiques de l'E.T.M. est proportionnel à l'abaissement de la température. Il résulte de la fig. 47, que le

composant A pur, donc l'extrait, constitué de 100% d'aromatiques, devrait avoir un p. sp./15° C de 0.873 environ.

Dans le but de contrôler si, au cours de l'extraction par l'SO_2 des essences à grandes fractions de produits bouillant au dessous de 80° C, les dernières passent en tout ou en partie dans le produit raffiné, nous avons soumis à l'extraction une essence d'aviation provenant d'huile brute de Bornéo à base mixte, en opérant à —10° C avec 250% en vol. d'SO_2, suivant le système de l'équilibre.

Si tel devait être le cas, le *produit raffiné* devrait contenir beaucoup *plus* des fractions à faible point d'ébullition que l'extrait et que le produit ayant servi de point de départ, contrairement à ce qui se produit pour les produits raffinés du kérosène et de l'essence lourde, qui renferment moins des fractions à faible point d'ébullition que les extraits qui s'y rapportent ou que les produits de départ.

Voici les résultats de l'extraction en question:

	Essence d'aviation	Prod. raff. de cette essence (250% en vol. SO_2, —10° C)
P. sp./15° C	0.755	0.744
P. d'ébull. initial	55° C	59° C
10% en vol.	73° C	76° C
20%	80° C	80.5° C
30%	86° C	87° C
40%	91° C	92° C
50%	96° C	97° C
60%	102° C	102° C
70%	108° C	109° C
80%	116° C	117.5° C
90%	128° C	132° C
P. d'ébull. final	146° C	146° C
Distillat — 80° C en % en vol.	20.0	19.0
—100° C „	57.5	56.0

On voit par ce qui précède que la différence des points d'ébullition des fractions successives du produit initial et du produit raffiné

devient un peu plus petite, mais qu'il ne saurait en tout cas être question d'un enrichissement flagrant du produit raffiné en fractions légères, bouillant au dessous de 80° C, au contraire.

Il n'était par conséquent pas dénué d'intérêt de voir comment se comporteraient ces fractions séparément vis-à-vis de l'SO_2 liq.

C'est à cette fin que fut préparée une quantité de celles-ci par fractionnement très rigoureux de l'essence de compresseur provenant du gaz naturel s'échappant des mêmes sources d'huile d'où jaillissait également l'huile brute en question. La fraction obtenue était composée exclusivement d'hydrocarbures aliphatiques et de naphtènes. En guise de contrôle nous avons encore fait une analyse des *derniers* 100 cm³ du distillat de la distillation rigoureuse susdite. Voici les données concernant la distillation suivant A.S.T.M.:

P. sp./15° C	0.723
P. d'ébul. initial	68° C
Dist. de 10% en vol.	69.2° C
20%	69.5° C
30%	69.6° C
40%	69.7° C
50%	69.8° C
60%	69.9° C
70%	70° C
80%	70.1° C
90%	70.5° C
P. d'ébul. final	72° C

L'analyse A.S.T.M. du distillat *entier* était:

P. sp./15° C	0.660
P. d'ébul. initial	39.9° C
Dist. de 10% en vol.	41° C
20%	42.5° C
30%	45° C
40%	47.6° C
50%	50.2° C
60%	53.9° C
70%	57.5° C
80%	62° C
90%	68° C
P. d'ébul. final	69° C

Ce produit (essence 40/70) fut traité à —10° C par 300% en vol. d'SO_2 suivant le système d'équilibre. Nous sommes partis de

250 cm³ d'essence. Après traitement par la quantité indiquée d'SO_2, le volume de la couche supérieure (prod. raffiné + SO_2 liq.) était réduit à 150 cm³. Il y avait donc *au moins 100 cm³* d'essence *dans la couche de l'extrait.*

Voici les données de l'analyse (A.S.T.M.) du produit raffiné débarrassé avec de grandes précautions (pour éviter l'évaporation des fractons légères) d'SO_2.

P. sp. 15° C	0.659
P. d'ébul. initial	39.5° C
Dist. de 10% en vol.	42° C
20%	44° C
30%	46° C
40%	48.5° C
50%	50.8° C
60%	53.6° C
70%	57.2° C
80%	61° C
90%	66.5° C
P. d'ébul. final	69° C

Il résulte du poids spécifique et de la distillation A.S.T.M. que le produit raffiné est presque identique au produit de départ, et que par conséquent la composition de l'extrait en sera très rapprochée.

La répartition de cette essence légère par rapport à la quantité employée d'SO_2 liq. à —10° C a donc lieu comme pour une substance simple, à savoir ici dans le rapport $\frac{\text{couche de l'extrait}}{\text{couche raffinée}} = \frac{2}{3}$.

Ce résultat est frappant, étant donné que la fraction d'essence étudiée se compose de naphtènes et d'hydrocarbures aliphatiques et que l'on pourrait s'attendre à une certaine différentiation de ces différents groupes d'hydrocarbures par rapport à l'SO_2.

Une expérience, analogue à l'extraction qui vient d'être décrite, fut répétée à une température de —60° C, avec une dose d'SO_2 s'élevant à 1000% en vol., mais ici encore le produit raffiné et l'extrait ne différaient pratiquement pas en composition du produit initial.

Il n'était donc pas possible de cette manière de séparer les naphtènes et les hydrocarbures aliphatiques dans les fractions d'essence bouillant au dessous de 80° C. Restait la possibilité de

réaliser une séparation, avec plus de succès, à haute température et sous pression, en se basant sur la grande différence des points de mélange critiques des naphtènes et de l'SO_2 et des hydrocarbures aliphatiques vis-à-vis d'SO_2, en effectuant l'extraction entre ces deux points de mélange critiques. Il était encore possible qu'il faudrait opérer nécessairement, pour la séparation désirée, avec des doses, bien plus élevées encore, d'SO_2.

Nous y reviendrons dans la section suivante de ce Chapitre.

Il résulte en tout cas de ce qui précède, qu'il y a répartition, au cours du traitement ordinaire par l'SO_2 liq. de fractions d'essence bouillant au dessous de 80° C, de ces fractions *tant dans l'extrait que dans la couche raffinée.*

Il est résulté des recherches indiquées dans les pages précédentes, que:

1°. L'élimination ou en tout cas le traitement séparé des hydrocarbures bouillant au dessous de 80° C est très recommandable, avant l'extraction par l'SO_2 des essences volatiles, parceque les hydrocarbures en question:

a) oubien exercent une action favorable pour le H.U.C. et qu'on désire de ce chef en disposer en entier pour les joindre à l'essence devant répondre à un H.U.C. plus élevé,

b) oubien n'améliorent pas le H.U.C. de l'essence et qu'on désire dans ce cas les écarter autant que possible de l'essence à haut pouvoir antidétonant.

En extrayant par l'SO_2 liq., de la manière que l'on est habitué d'employer pour les huiles légères, les fractions en question se répartissent entre la couche du raffinat et la couche de l'extrait, de la même manière que cela aurait lieu pour une substance simple.

2°. Les fractions désignées au 1° seront, pour la plupart des huiles brutes, composées de naphtènes et d'hydrocarbures aliphatiques, dont les premiers ont un H.U.C. de beaucoup meilleur que celui des derniers. La séparation de ces deux groupes peut donc être importante.

Aux températures situées entre —10° C et —60° C, il n'est pas possible d'obtenir une séparation effective des

représentants volatils de ces deux groupes *par l'emploi de quantités normales d'SO_2.*

Nous examinerons encore s'il est possible de réaliser une séparation comme celle que nous entendons et plus spécialement des termes à point d'ébullition plus élevé, en tirant parti de la différence du point de mélange critique de ces deux groupes d'hydrocarbures vis-à-vis de l'SO_2 liq., ou de toute autre manière.

3°. L'augmentation de la teneur en aromatiques de *l'extrait de l'essence lourde étudiée*, par extraction avec l'SO_2 liq. à basse température, est, entre certaines limites, pratiquement proportionnelle à l'abaissement de la température. On peut p.e. déduire de la fig. 45, que l'extrait à 100% d'A peut être obtenu à une température d'environ —65° C.

Un doute pourrait exister, dans bien des cas, pour savoir s'il faut oui ou non extraire à l'SO_2 liq. les fractions d'huile minérale à points d'ébullition inférieurs à 80° C. Il est évidemment très important de savoir de quelles combinaisons sont constituées ces fractions les plus légères. Pratiquement elles seront constituées exclusivement d'hydrocarbures aliphatiques et hydrocycliques. Ainsi que nous l'avons vu, la majeure partie de ces fractions passe, par extraction à l'SO_2 liq., *dans l'extrait.*

Si ces fractions possèdent un bon pouvoir antidétonant, donc un H.U.C. pas trop bas, on tâchera de les faire passer *en entier* dans les carburants à H.U.C. élevé (essences d'aviation). Dans le cas contraire, on tâchera de n'en ajouter pas plus qu'il ne faut aux essences pour moteurs, afin de réaliser la volatilité nécessaire (*startability*, etc.). Dans les deux cas l'application du processus d'extraction sélective par l'SO_2 liq. à ces fractions serait sans intérêt.

Comme il résulte de nombreuses recherches, les naphtènes exercent une action beaucoup plus favorable sur le pouvoir antidétonant de l'essence que les hydrocarbures aliphatiques, surtout lorsque l'on compare les représentants bouillant au dessous de 100° C de ces différents groupes d'hydrocarbures. La différence entre les H.U.C. d'essences légères de même volatilité et de la même teneur en hydrocarbures aromatiques environ, mais de teneur en naphtènes différente, saute aux yeux. Les essences

pour moteurs, à haute teneur en naphtènes, (se caractérisant par un poids spécifique exempt d'aromatiques plus élevé) ont notamment un H.U.C. plus élevé.

Il y a lieu d'examiner pour chaque cas en particulier, si les fractions de l'huile brute bouillant au dessous de 80° C peuvent être admises en mélange à des essences devant répondre à un H.U.C. très élevè.

Les naphtènes bouillant au delà de 100° C ont un H.U.C. notablement plus élevé (quoique en lui-même de moins en moins élevé à mesure que le point d'ébullition s'élève) que les hydrocarbures aliphatiques correspondants [1]), de sorte que les naphtènes sont également préférables aux hydrocarbures aliphatiques [2]), même dans les fractions d'essences pour moteurs bouillant au delà de 100° C.

Les derniers hydrocarbures — et en particulier ceux à point d'ébullition élevé — sont somme toute les moins désirables dans l'essence pour moteurs devant répondre à des exigences élevées en ce qui concerne le pouvoir antidétonant et il n'est donc pas dénué de sens de rechercher s'il est possible d'extraire, et comment, les hydrocarbures aliphatiques, en tout ou en partie, d'un mélange avec des naphtènes.

Cela fut tenté par différents dissolvants, tels que l'SO_2 liq., des alcools, l'aniline, NH_3 liq. et CO_2 liq. Pour le dernier dissolvant la haute pression nécessaire constituait un obstacle sérieux.

Les meilleurs résultats furent obtenus par l'SO_2 liq., qui est le dissolvant le plus convenable pour les naphtènes.

La meilleure solubilité des naphtènes à point d'ébullition élevé dans l'SO_2 liq. comparée à celle des hydrocarbures aliphatiques correspondants se traduit déjà par le fait que lors de l'extraction par l'SO_2 liq. d'un distillat d'une huile minérale, l'extrait exempt d'aromatiques a en général un p. sp. plus élevé que le produit raffiné exempt d'aromatiques. Le composant „NA" de l'extrait n'est donc pas le même que le composant „NA" du produit raf-

[1]) en ce qui concerne le point d'ébullition.

[2]) La courbe H.U.C. — volatilité des distillats d'essence straightrun, présente un coude vers le bas entre 160—220° C environ. On en est arrivé, de ces derniers temps, à limiter le p. d'ébul. final de l'essence à la température correspondant à ce coude.

finé, pas plus d'ailleurs que celui du distillat ayant servi de point de départ.

Ainsi que nous l'avons déjà remarqué à la page 4, on ne peut donc se contenter de considérer qu'il ne s'agit, dans le processus d'extraction sélective des huiles par l'SO_2 liq., que d'un système ternaire et qu'il suffit de s'en tenir à l'isotherme du système A—NA—SO_2 liq. porté dans un diagramme triangulaire. Il faut en réalité considérer les isothermes (p.e. celui à —10° C) du système quaternaire hydrocarbures naphténiques — hydrocarbures aliphatiques — hydrocarbures aromatiques — SO_2 liq.

7. Considérations relatives au système: hydrocarbures naphténiques — hydrocarbures aliphatiques — hydrocarbures aromatiques — SO_2 liquide.

L'isotherme du système quaternaire susdit peut être représenté dans un tétraèdre (voir fig. 48).

La composition de l'huile servant de point de départ est donnée dans la figure de l'espace, par le point D, situé à l'intérieur du triangle Napht.—Aliph.—Arom. Le triangle Arom.—D_1—SO_2 représente l'isotherme du système A—NA—SO_2 liq. Pour la simplicité les diagrammes d'extraction sont généralement indiqués dans ce triangle. C'est ainsi que les lignes de conjugaison, etc. sont dessinées dans ce plan. Puisque le „composant" NA ne se comporte pas tout-à-fait vis-à-vis de l'SO_2 liq. comme un composant unique, mais comme un mélange d'au moins deux composants, les lignes de conjugaison ne seront pas situées en réalité dans le plan Arom.—D_1—SO_2, mais couperont ce plan.

En extrayant par l'SO_2 liq. un distillat d'huile minérale D, pour une dose d'SO_2 déterminée, on aboutira au point P du domaine hétérogène, où le complexe se sépare en deux phases, à savoir l'extrait E′ renfermant SO_2 et le produit raffiné R′ contenant SO_2, qui, tous deux privés d'SO_2, fourniront un extrait E et un raffinat R, dont la composition peut être représentée par des points situés à l'intérieur du triangle Napht.—Aliph.—Arom.

Si on élimine de ces huiles les hydrocarbures aromatiques par extraction avec H_2SO_4 concentré, nous pouvons nous figurer que l'on obtient l'extrait E_1 et le raffinat R_1, tous deux exempts d'aromatiques.

Si les naphtènes, les aliphatiques et les aromatiques d'une fraction d'une huile minérale se comportent vis-à-vis de l'SO_2 comme trois composants uniques, on pourra, après avoir éliminé les aro-

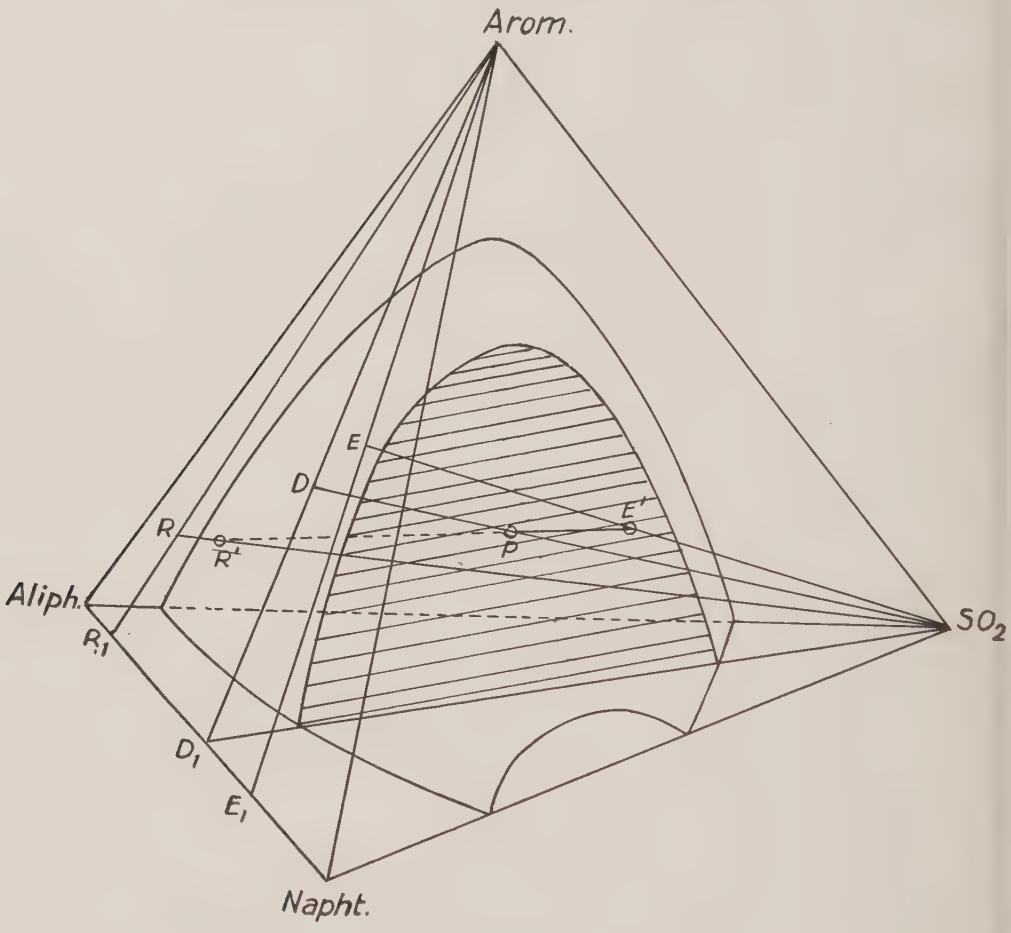

Fig. 48.

matiques de cette fraction, considérer dans un diagramme triangulaire le mélange des hydrocarbures restants par rapport à l'SO_2. Le triangle en question est dans ce cas la base du tétraèdre de la fig. 48.

Cette base est représentée par la fig. 49. C'est l'isotherme à —10° C du système Naphtènes—Aliphatiques—SO_2 liq.

En rendant l'huile minérale absolument exempte d'aromatiques

avant l'extraction par l'SO_2 liq., on ramène le système quaternaire à un système ternaire. Il résulte d'autre part de la fig. 49, qu'un mélange de naphtènes et d'aliphatiques peut être séparé en ses constituants par l'SO_2 liq.

Je fais suivre ici quelques résultats de recherches concernant la séparation des naphtènes et des aliphatiques au moyen de l'SO_2 liq.

Le point de départ était un distillat de kérosène provenant

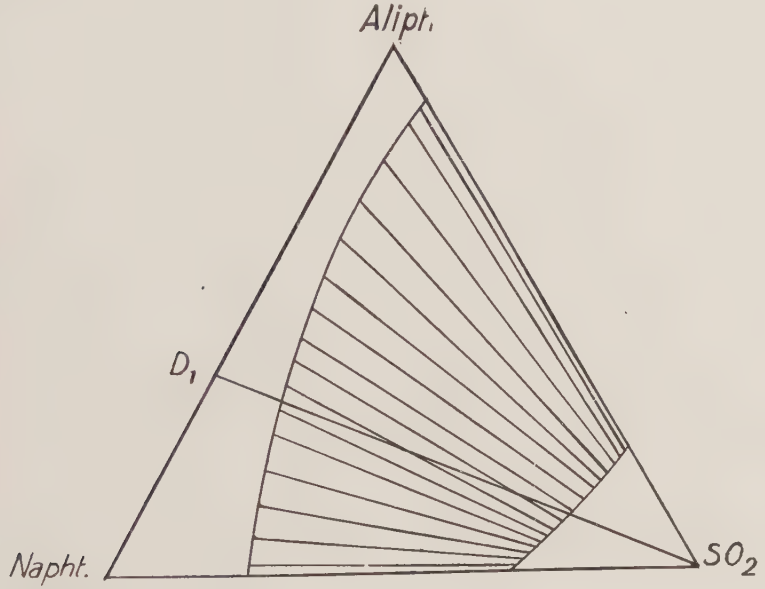

Fig. 49.

d'une huile brute de Bornéo à base d'asphalte. Il fut complètement privé d'aromatiques par H_2SO_4 concentré. L'huile désaromatisée fut extraite de diverses manières par l'SO_2 liq.

Les analyses de cette huile et des produits qui en proviennent par 5000% en vol. d'SO_2 à —10° C, furent les suivantes:

	Huile désaromatisée	Raffinat (fraction aliphatique)	Extrait (fraction naphténique)
P. sp./15° C	0.8555	0.8384	0.8592
Distillation A.S.T.M.			
P. d'ébul. initial	194.5° C	224° C	183° C
Dist. de 10% en vol.	209 °C	250° C	195° C
20%	216° C	257° C	201.5° C
30%	222.5° C	262° C	207.5° C
40%	230.5° C	267° C	213° C
50%	238.5° C	271.5° C	221° C
60%	246.5° C	276.5° C	229° C
70%	255° C	282° C	237° C
80%	265.5° C	290° C	248° C
90%	282° C	301° C	263° C
P. d'ébul. final	306.5° C	324° C	293.8° C
Index figure	241	273	224
Distillat —200° C en % en vol.	0.8	—	18.2
—250° C „	64.0	10.0	81.8
Viscosité à 20° C en centipoises	2.85	3.09	2.59
Rendement en % en vol.	—	13.0	87.0
„ en % en poids	—	17.4	82.6

Comme il résulte de ces analyses, le raffinat a un index beaucoup plus élevé que le produit de départ, tandis que le p. sp. est plus bas. L'extrait a un index beaucoup plus bas que le produit de départ et le p. sp. en est bien plus élevé.

Un grand nombre d'autres déterminations ont montré que les naphtènes et les hydrocarbures aliphatiques du produit de départ se comportent, *vis-à-vis d'un grand excès d'*SO_2, à peu près comme des composants uniques.

À l'aide du diagramme de la fig. 49 du système Naphtènes—Aliphatiques—SO_2 liq., nous développerons quelques considérations, dont les résultats pratiques seront contrôlés par des essais sur le mélange en question.

L'une des conditions pour une séparation aisée des 2 composants par l'SO_2 liq. repose sur le plus grand angle possible entre la ligne SO_2—huile de départ et la ligne de conjugaison correspondante.

Plus cet angle sera petit et plus la séparation sera difficile à réaliser. Si la ligne huile de départ — SO_2 coïncide avec la ligne de conjugaison, aucune séparation ne sera possible.

Les lignes de conjugaison passent au voisinage du côté Aliph.—SO_2 du triangle (voir fig. 49) à peu près parallèlement à ce côté. Au voisinage du côté Naphtènes —SO_2, les lignes de conjugaison sont également presque parallèles à ce côté. Cela est vrai d'ailleurs pour chaque système ternaire où l'on opère à des températures inférieures aux deux températures de mélange critiques de chacun des composants, en particulier avec l'SO_2 liq.

L'angle formé par la ligne de conjugaison et la ligne produit de départ — SO_2 est très petit pour le système en question, de sorte que les composants ne pourront pas être séparés facilement, en d'autres termes, *il faudra énormément d'SO_2 pour réaliser la séparation*, tandis que la quantité d'SO_2 nécessaire croît encore fortement à mesure qu'on se rapproche davantage de l'un des composants.

Comment peut-on expliquer qu'il suffit de 50 à 300% en vol. d'SO_2 pour la séparation d'A et de NA à —10° C, tandis qu'il faut des quantités énormes d'SO_2 pour la séparation Naphtènes—Aliphatiques?

L'explication en doit être cherchée, à mon avis, dans le fait que, pour le dernier système, on opère *en dessous* des deux températures critiques de mélange de *chacun* des composants en particulier avec l'SO_2, tandis que pour le système A—NA on opère à des températures situées *entre* les températures de mélange critiques en question.

La fig. 50 illustrera ma manière de voir:

L'isotherme de —10° C est situé, dans le système A—NA—SO_2 entre K_{NA} et K_A. L'angle formé par les lignes de conjugaison et la ligne D—SO_2 est tellement grand à cette température que l'on peut réaliser une séparation satisfaisante par des quantités raisonnables d'SO_2. Si on avait opéré à de très basses températures, notamment au dessous de K_A, l'angle en question serait devenu beaucoup plus petit et la séparation entre A et NA deviendrait également difficile, ainsi que c'est déjà le cas à —10° C pour la séparation Naphtènes—Aliphatiques.

Ainsi que nous l'avons déjà fait observer à plusieurs reprises, l'abaissement de la température joue un rôle favorable pour la

séparation d'A et de NA; on obtient ainsi une meilleure séparation pour une même quantité d'SO_2. Ceci est cependant la conséquence d'un autre facteur, à savoir le développement de la région hétérogène par suite de l'abaissement de la température; cette extension de la région hétérogène est évidemment très favorable pour pouvoir effectuer une bonne séparation des composants, ainsi que nous le montrerons par la fig. 51.

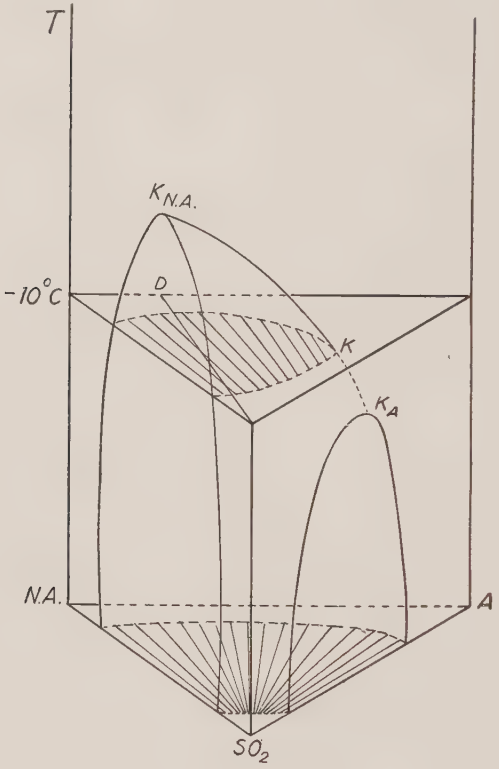

Fig. 50.

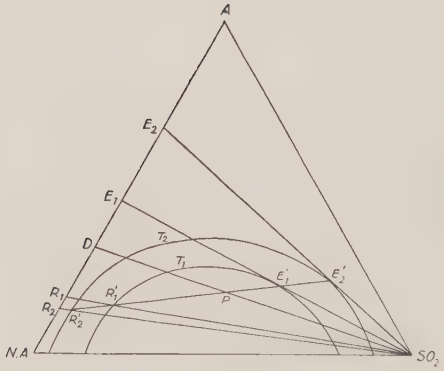

Fig. 51.

À la température T_1 l'extrait théorique maximum renferme moins d'A que à T_2 [1]). On obtient de plus, en ajoutant de l'SO_2 jusqu'à P, un produit raffiné R'_1, d'où on obtient le mélange R_1, après élimination de l'SO_2. À T_2 on obtient finalement par addition de la même quantité d'SO_2, le produit raffiné R_2, qui est plus désaromatisé que le produit raffiné R_1.

En abaissant la température, l'influence de la grandeur de la région hétérogène l'emportera, pour le système NA—A—SO_2, sur l'influence

[1]) La température T_1 est plus élevée que T_2.

de la grandeur de l'angle de la ligne D—SO_2 et des lignes de conjugaison. A la fin l'augmentation de la région hétérogène est encore minime. Dès que l'on passe au dessous de la température de K_A, l'influence de l'angle en question devient prédominante.

Pour le système Naphtènes—Aliphatiques—SO_2, on se trouve à —10° C, *au dessous* du point critique de mélange de l'SO_2 liq. et des naphtènes. Afin de pouvoir réaliser la séparation désirée des naphtènes et des hydrocarbures aliphatiques, on pourrait se demander s'il n'est pas indiqué de travailler *au delà* de ce point, c'est-à-dire d'effectuer l'extraction à des températures plus élevées que d'habitude. C'est pourquoi nous avons recherché expérimentalement si la région hétérogène, après être passée, par élévation de la température, à l'intérieur de l'isotherme triangulaire en question, serait encore grande assez et si la direction des lignes de conjugaison se serait suffisamment améliorée, pour que la séparation des composants puisse avoir lieu avec moins d'SO_2 à température plus élevée.

Les résultats suivants furent obtenus par cette recherche:

Un distillat de kérosène provenant d'une huile brute de Bornéo à base d'asphalte et qui avait les propriétés suivantes:

p. sp./15° C	0.8693
aromatiques	48.3% en poids
index figure	224,

fut désaromatisé complètement par sulfonation avec H_2SO_4 conc.

Le distillat exempt d'aromatiques (mélange de naphtènes et d'hydrocarbures aliphatiques) fut extrait d'abord à —10° C par 5000% en vol. d'SO_2. Les propriétés du distillat sulfoné et des raffinats et extraits obtenus au cours de ces extractions d'essai étaient e.a. les suivantes:

Voir pag. 172.

Nous avons étudié alors, dans un autoclave spécialement construit dans ce but, comment se produirait la séparation des naphtènes et des aliphatiques *sous l'action de quantités raisonables d'SO_2 à température élevée.* Dans l'appréciation des résultats de ces extractions il faut particulièrement faire attention au p. sp. des produits raffinés obtenus. Si, en effet, on obtenait à haute température des raffinats à p. sp. plus bas qu'à basse température, il serait probable que la séparation à température plus élevée puisse

	Distillat exempt d'aromatiques	Produit raffiné	Extrait
P. sp./15° C	0.8146	0.8008	0.8258
P. d'ébul. initial	158.5° C	194° C	
Dist. de 10% en vol.	184.5° C	231° C	
20%	194° C	238° C	
30%	202° C	244° C	
40%	208.5° C	249.5° C	
50%	218.5° C	254.5° C	
60%	228.5° C	260° C	
70%	238° C	265° C	
80%	250.5° C	273° C	
90%	264.5° C	285° C	
P. d'ébul. final	280° C	302° C	
Index figure.	221	255	

présenter des avantages. Reste à voir encore, pour que cela soit le cas, quelle est la composition de l'extrait théorique maximum à cette température supérieure.

Voici les p. sp. des produits raffinés, obtenus, à diverses températures, dans l'autoclave d'essai, par extraction du distillat exempt d'aromatiques susdit, à l'aide de 300% en vol. d'SO_2:

Température	Raffinat (300% en vol. d'SO_2) p. sp. 15° C
—10° C	0.8136
+ 5° C	0.8133
+15° C	0.8133
+32° C	0.8130

À + 32° C le p. sp. de l'extrait maximum était déjà très rapproché de celui du produit de départ, tandis que le p. sp. du produit raffiné avait baissé à peine.

Il en résulte qu'une température supérieure à —10° C n'offre aucun avantage pour la séparation des naphtènes et des aliphatiques.

On ne peut pas parler au fond d'un extrait maximum, dans le sens où celui-ci se présente pour le système A—NA—SO_2, dans le cas actuel du système Naphtènes—Aliphatiques—SO_2 à —10° C. Lorsque notamment la composition du produit servant de point de départ est telle que le raffinat qui se forme en premier lieu est conjugué à un extrait, représenté par un point, situé sur la courbe binodale *à droite* du point de cette courbe qui représente la composition de l'extrait maximum, il sera évidemment impossible d'obtenir cet extrait maximum par simple extraction.

Nous en avons déjà donné un exemple au cours de nos recherches sur l'extraction des huiles minérales, dans le traitement de l'essence de cracking par l'SO_2 liq. (voir page 152).

La même chose se produit dans l'extraction d'un mélange de naphtènes et d'hydrocarbures aliphatiques à —10° C (voir fig. 49). L'extrait théorique maximum est ici en effet le composant pur des naphtènes. L'extrait maximum qui puisse être atteint par simple extraction, est donc le premier extrait que l'on obtient.

Si on veut isoler l'extrait théorique maximum, donc le composant pur des naphtènes, on pourra y arriver en laissant s'évaporer l'SO_2 de l'extrait qui en renferme et en écartant d'une façon continue le raffinat qui se sépare.

Les recherches concernant la séparation des naphtènes et des hydrocarbures aliphatiques de distillats de kérosène exempts d'aromatiques, à l'aide de l'SO_2 liq., ont montré qu'il est possible de réaliser une séparation relativement avancée des composants en question, *par simple extraction à* —10° *C à l'aide de grandes quantités d'*SO_2. Plus le produit servant de point de départ est riche en naphtènes et plus la séparation pourra être complète. Une température plus élevée n'a pas d'influence favorable sur la possibilité de séparation. Une séparation plus complète pourra être réalisée par un raffinage suffisamment avancé du raffinat (les aliphatiques) et évaporation de l'extrait ainsi obtenu, pendant que l'on élimine continuellement le raffinat qui se sépare constamment lors de l'évaporation progressive de l'SO_2.

Les fractions des aliphatiques et des naphtènes obtenues au cours de ces recherches ont un index très différent.

La viscosité de la fraction des aliphatiques est beaucoup plus grande que celle de la fraction des naphtènes. Une quantité rela-

tivement petite d'hydrocarbures aliphatiques dans un distillat d'huile minérale riche en naphtènes a donc une tendance nette à relever la viscosité de ce distillat, ce qui peut être un inconvénient, p.e. dans l'emploi d'une fraction de kérosène comme huile lampante.

L'index-figure de la fraction aliphatique est beaucoup plus haut que celui de la fraction naphthénique. Cela joue un rôle dans la distillation des huiles brutes contenant des hydrocarbures aliphatiques, des naphtènes et des hydrocarbures aromatiques, pour la préparation de distillats de kérosène, servant de matière première pour une installation d'extraction destinée à la fabrication du pétrole lampant. Comme conséquence de l'élévation de la tension de vapeur, exercée par les naphtènes et les aromatiques, bouillant plus bas, sur les hydrocarbures aliphatiques à point d'ébullition plus élevé, ces derniers hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé (et à viscosité plus grande) distilleront également et parviendront dans le distillat de kérosène. En extrayant ce distillat de kérosène par l'SO_2 liq., les hydrocarbures aliphatiques visés plus haut trouvent leur voie dans le produit raffiné (huile lampante), où elles exercent une mauvaise influence sur la viscosité et par suite sur la combustibilité du lampant. Il en résulte qu'il sera impérieux de ne pas pousser trop loin la distillation des huiles brutes riches en naphtènes et contenant à la fois des aromatiques et des aliphatiques, si on veut se servir du distillat comme matière première pour une installation d'extraction par l'SO_2, dont le produit raffiné constitue l'huile lampante comme produit principal.

Les données qui suivent se rapportent à l'examen d'un distillat d'essence lourde, d'où, par sulfonation par H_2SO_4 conc. afin d'éliminer les aromatiques, il fut préparé un mélange d'aliphatiques et de naphtènes.

Les analyses du produit de départ et du produit désaromatisé ont conduit aux données suivantes:

	Prod. de départ	Prod. désaromatisé
P. sp./15° C	0.8135	0.7725
P. d'ébul. initial	139.5° C	145° C
Dist. de 10% en vol.	154° C	152° C
20%	155° C	156.5° C
30%	157.5° C	159.5° C
40%	160° C	162° C
50%	162.5° C	165° C
60%	165° C	167° C
70%	167.5° C	170° C
80%	171° C	173.5° C
90%	177° C	179.5° C
P. d'ébul. final	197.5° C	198° C
Index figure	163	165
—150° C en % en vol. . . .	3.0	2.5

800 cm³ du mélange de naphtènes et d'hydrocarbures aliphatiques furent complétés 14 fois au volume total de 2 litres par SO_2 liq. L'extrait formé ainsi fut soutiré chaque fois. Après évaporation de l'SO_2 il restait 150 cm³ de raffinat, exempt d'SO_2. Le premier extrait que l'on puisse isoler pratiquement et le dernier raffinat avaient les compositions suivantes:

	Raffinat (fract. aliphat.)	Extrait (fract. naphtén.)
P. sp./15° C	0.7613	0.7812
P. d'ébul. initial	159° C	144° C
Dist. de 10% en vol.	165.5° C	153° C
20%	168° C	155° C
30%	170° C	157.5° C
40%	172.5° C	160° C
50%	174.5° C	163.5° C
60%	177° C	165° C
70%	179° C	168° C
80%	184° C	171° C
90%	192.5° C	177° C
P. d'ébul. final	220° C	195.5° C
Index figure	176	163
—150° C en % en vol. . . .	—	3.0

Au cours de la recherche décrite à la page 171, nous avons obtenu, en partant de 1000 cm³ de mélange de naphtènes et d'hydrocarbures aliphatiques provenant du distillat de kérosène, après l'avoir complété 38 fois à 2 litres au moyen d'SO_2 liq., une quantité de 150 cm³ du raffinat final.

Si on compare ces quantités à celles de l'expérience pénultième et si on tient compte de la différence relativement faible entre raffinat et extrait obtenus par cette extraction d'essai, il est clair que la solubilité dans l'SO_2 liq. des naphtènes aussi bien que des aliphatiques provenant du distillat d'essence lourde est beaucoup plus grande que celle des représentants de ces groupes d'hydrocarbures provenant du distillat de kérosène de la même huile brute. La région hétérogène est beaucoup plus petite pour les mélanges naphtènes—aliphatiques provenant du distillat d'essence lourde.

Pour les extractions décrites à la page 160 et suivantes des hydrocarbures bouillant au dessous de 80° C de l'essence de compresseur, la solubilité des naphtènes et des hydrocarbures aliphatiques dans l'SO_2 liq. était encore plus grande; la différence entre les analyses du raffinat et de l'extrait encore plus petite. Il y a donc une continuité manifeste dans les propriétés de ces mélanges de naphtènes et d'hydrocarbures aliphatiques.

Le cas ne se présentera pas souvent dans la pratique que les distillats d'huiles minérales soient constitués de mélanges purs d'hydrocarbures aliphatiques et de naphtènes. Le plus souvent on y trouvera aussi des hydrocarbures aromatiques dans une mesure plus ou moins grande.

Il est important de savoir comment les naphtènes et les hydrocarbures aliphatiques se répartissent entre les deux phases au cours de l'extraction par l'SO_2 liq., lorsque des hydrocarbures aromatiques sont également présents. Nous y avons déjà fait allusion brièvement à la page 33.

Nous mentionnerons encore les données suivantes.

Nous avons extrait entièrement les aromatiques, par H_2SO_4 conc., du raffinat et de l'extrait, obtenus par extraction à l'SO_2 liq. d'une essence lourde pour l'extrait théorique maximum. Les analyses des produits désaromatisés ainsi obtenus permettent de se faire une idée du rapport entre naphtènes et hydrocarbures aliphatiques du raffinat et de l'extrait en question.

Ces analyses étaient les suivantes:

	Essence lourde			
	Raffinat	Extrait	Raffinat (exempts d'aromatiques)	Extrait (exempts d'aromatiques)
P. sp./15° C	0.7740	0.8390	0.7697	0.7773
P. d'ébul. initial	144° C	143° C	145.5° C	146° C
Dist. de 10% en vol.	152° C	149° C	154° C	153° C
20%	155° C	152° C	157° C	155.5° C
30%	158° C	155° C	160.5° C	159° C
40%	161° C	157° C	163° C	161.5° C
50%	163° C	159° C	165.5° C	164° C
60%	166° C	161.5° C	168.5° C	166.5° C
70%	168° C	164° C	170.5° C	169° C
80%	173° C	167° C	173.5° C	172.5° C
90%	177 °C	172° C	179.5° C	175.5° C
P. d'ébul. final	187° C	185° C	196° C	195° C
Index-figure	164	160	166	164

Ces analyses montrent en effet qu'il y a *plus* de naphtènes qui parviennent dans l'extrait qu'il n'en parviennent dans le produit raffiné. La concentration des naphtènes dans l'extrait n'a pourtant pas lieu dans une forte mesure. En extrayant des essences lourdes par l'SO_2 liq., on n'atteindra aucune amélioration *importante* en ce qui concerne le rapport $\frac{\text{naphtènes}}{\text{aliphatiques}}$ de l'extrait vis-à-vis du même rapport du produit initial à extraire.

Nous faisons abstraction ici des aromatiques. Lors de l'extraction par l'SO_2 liq. des produits de l'huile minérale ces derniers hydrocarbures passent pour une très grande partie dans l'extrait, ce qui est évidemment en première instance le but de l'application du processus d'extraction en question. Cependant il sera avantageux de n'obtenir dans l'extrait que le moins possible du composant le moins désirable (i.c. les hydrocarbures aliphatiques), tout en y concentrant le plus possible d'aromatiques. Comme cela ne réussit pas d'une manière satisfaisante en extrayant une matière première quelconque par l'SO_2 liq., on tâchera en général, si elle est disponible, de choisir, pour être soumise à l'extraction, la

matière première qui contient, à côté de la plus grande quantité possible d'hydrocarbures aromatiques, également le plus possible de naphtènes.

8. Concentration des hydrocarbures aromatiques dans l'extrait.

L'amélioration du pouvoir antidétonant de l'essence par extraction à l'SO_2 liq., est basée, ainsi que nous l'avons vu, essentiellement sur l'élévation de la concentration des hydrocarbures aromatiques dans l'extrait. Il est clair sans plus par ce qui précède, que le pouvoir antidétonant d'une essence ne dépend pas uniquement de la teneur en hydrocarbures aromatiques. D'autres facteurs qui jouent ici un rôle important sont notamment la composition des NA de l'extrait, le trajet d'ébullition de l'essence, etc. Il n'est pas possible d'indiquer une relation applicable à tous les cas, entre le pouvoir antidétonant et la teneur en aromatiques.

En préparant divers produits d'extraction d'une espèce déterminée d'essence et en étudiant les propriétés indétonantes de ces produits, par la détermination e.a. du H.U.C. ou de l'indice d'octane, on pourra se faire une idée de la façon dont varie le pouvoir antidétonant sous l'effet des variations de la teneur en aromatiques de l'essence en question.

Dans la fig. 52 nous avons tracé une courbe qui fut obtenue de cette manière. Les indices d'octane furent établis à l'aide d'un moteur S 30 (150° C, 600 tours par minute).

Il est en tout cas évident qu'il y aura de nombreux avantages à réaliser, lors de l'extraction des essences par l'SO_2, la majeure concentration possible en aromatiques dans l'extrait; par conséquent de produire certainement par l'extraction l'E.T.M. et de tâcher que cet E.T.M. soit aussi favorable que possible en extrayant à température aussi basse que possible.

Il y a encore d'autres procédés pour enrichir d'avantage l'extrait en aromatiques dans le processus d'extraction par l'SO_2 liq., à savoir en faisant usage de solvants auxiliaires, comme cela a été indiqué dans l'extraction sélective des huiles de graissage.

Nous nous occuperons dans ce qui va suivre d'un procédé spécial qui consiste à soumettre l'extrait obtenu en premier lieu d'une essence p.e., à une nouvelle extraction, après y avoir mélangé

une huile présentant un tout autre trajet d'ébullition. La dernière huile doit renfermer au moins assez de NA, pour que son mélange

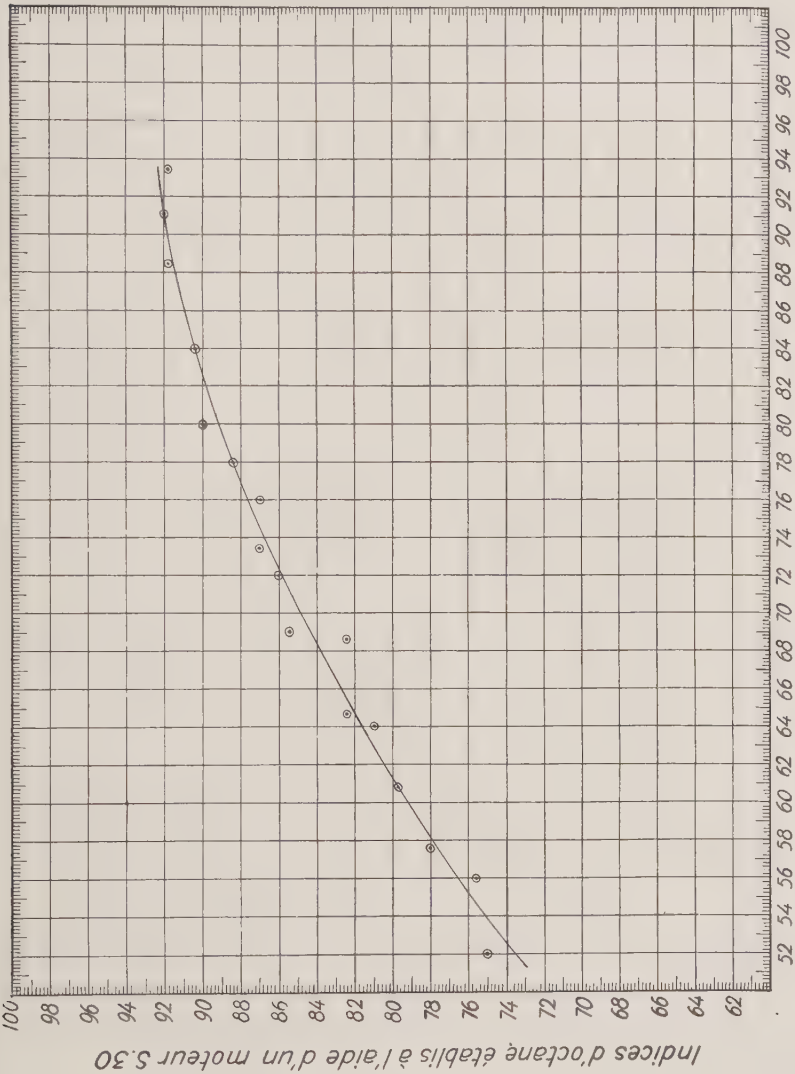

Fig. 52. Variation du pouvoir antidétonant sous l'effet des variations de la teneur en aromatiques d'une espèce déterminée d'essence.

avec l'extrait de l'essence, réalise un produit de départ nouveau convenant pour l'extraction par l'SO_2 liq. En traitant ce mélange par l'SO_2 liq. on pourra obtenir alors un extrait qui ne différera

pas beaucoup du premier en ce qui concerne la teneur en aromatiques en admettant que l'on s'est rapproché le plus possible, pour chacune des extractions, de l'E.T.M. La grande différence entre les deux extraits réside alors dans le fait que l'extrait de la nouvelle extraction renferme des A et NA à points d'ébullition plus bas et plus élevés, dans une proportion qui peut être influencée par le choix de la composition du mélange de départ [1]) de la nouvelle extraction. Par distillation on peut obtenir alors les A et NA constituants d'essence désirés, dans un rapport beaucoup plus avantageux que celui suivant lequel ils étaient présents dans l'extrait du premier traitement par l'SO_2.

C'est pour illustrer ce procédé que je fais suivre l'exemple numérique suivant:

Supposons que nous ayons à notre disposition un extrait d'essence 150/190° C, contenant 70% en poids d'A et 30% en poids de NA et d'autre part un produit d'huile minérale 220/300° C, contenant 10% en poids d'A + 90% en poids de NA. Un mélange de ces huiles dans le rapport 1 : 1 est extrait ensuite par l'SO_2 liq. On obtiendra ainsi un nouvel extrait ayant environ 70% d'A + 30% de NA. Les A de cet extrait se composent maintenant d'A à point d'ébullition plus bas (150—190° C) et à point d'ébullition plus élevé (220 à 300° C), dans le rapport de 7 : 1. De même les NA de cet extrait se composent de NA bouillant plus bas et bouillant plus haut et notamment dans le rapport 3 : 9 ou 1 : 3.

La composition en % de cet extrait est donc la suivante:

A	150/190° C	61.25%	en poids
	220/300° C	8.75	„
NA	150/190° C	7.50	„
	220/300° C	22.50	„
	Total	100.—%	en poids

Par distillation de cet extrait on peut séparer la partie volatile de celle qui l'est moins et réaliser ainsi un distillat (fraction 150/190° C), contenant 61.25 parties en poids d'A pour 7.5 parties en poids de NA et qui aura donc une composition centésimale de 89.1% en poids d'A + 10.9% de NA.

---

[1]) C'est-à-dire des propriétés de l'huile ajoutée au premier extrait et du rapport suivant lequel cette huile fut mélangée au premier extrait.

Là où le procédé ordinaire d'extraction par l'SO_2 liq. ne fournirait qu'une teneur en hydrocarbures aromatiques de l'extrait de 70%, on obtiendrait 89% environ par la méthode que nous venons d'indiquer, ce qui représente en général une amélioration très notable du H.U.C.

La *quantité* de distillat 150/190° C du second extrait sera évidemment moindre que celle de l'extrait obtenu en premier lieu (150/190° C). Dans l'exemple que nous envisageons ici, la fraction 150/190° C sera réduite de 31.25%, c'est à dire d'un tiers environ. Il y aura lieu d'examiner dans chaque cas particulier, si l'enrichissement important en aromatiques du produit final l'emporte sur l'augmentation des frais de traitement et sur la perte en quantité de produit.

Le résidu, très riche en NA ,qui reste de la distillation précitée, peut reservir, soit comme tel, soit après élimination des fractions les plus légères, pour être mélangé à une nouvelle quantité d'extrait primaire, etc. Cette huile, très riche en NA, parcourt donc en réalité un cycle fermé, tout comme l'SO_2.

Ainsi qu'on le voit ici, cette huile joue un rôle, dans le procédé que nous envisageons, analogue à celui du benzène dans le traitement des huiles de graissage par un mélange d'SO_2 et de benzène [1]).

Ce procédé pourrait aussi être envisagé comme une espèce de méthode duo-sol, que l'on pourrait décrire brièvement comme suit: il y a deux phases, à savoir l'SO_2 liquide et des NA lourds [2]), entre lesquelles s'établit le partage d'un mélange d'A (à coefficient de partage élevé) et de NA légers [3]) (à coefficient de partage bas).

Les résultats d'expériences concernant un pareil procédé furent les suivants:

---

[1]) Les différences entre les deux méthodes apparaîtront aussi nettement; il ne sera pas nécessaire de les indiquer ici plus spécialement.

[2]) bouillant à température élevée.

[3]) bouillant à basse température.

L'extrait d'une essence avait les propriétés suivantes:

P. sp./15° C	0.839
P. d'ébul. initial	150° C
Dist. de 10% en vol.	158° C
20%	160° C
30%	162° C
40%	163.5° C
50%	165 ° C
60%	166.5° C
70%	168° C
80%	170° C
90%	173° C
P. d'ébul. final	186° C
Résidu en % en vol.	1.0
Perte à la dist. en % en vol.	0.2
Aromatiques en % en poids	68.5
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.776
P. sp./15° C partie sulfonable	0.872

Cet extrait fut mélangé dans le rapport 1 : 1 à une huile de la composition suivante:

P. sp./15° C	0.826
P. d'ébul. initial	216° C
Dist. de 10% en vol.	229° C
20%	236° C
30%	242° C
40%	247° C
50%	253° C
60%	260° C
70%	266° C
80%	275.5° C
90%	286° C
P. d'ébul. final	308° C
Résidu en % en vol.	1.6
Perte à la dist. en % en vol.	0.1
Aromatiques en % en poids	9.0
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.817
P. sp./15° C partie sulfonable	0.930

Ainsi fut obtenu un *mélange* répondant à l'analyse suivante. Ce mélange fut extrait par l'SO_2 liq. pour l'E.T.M. d'après le système de l'équilibre à —10° C. Les analyses du mélange et du raffinat et de l'extrait qui en proviennent, étaient les suivantes:

	Mélange	Raffinat	Extrait
P. sp./15° C	0.832	0.814	0.864
P. d'ébul. initial	161° C	170° C	154° C
Distil. de 10 en vol.	170° C	184° C	163° C
20%	175° C	191° C	166° C
30%	182° C	201° C	169° C
40%	189° C	214° C	171° C
50%	199.5 °C	233° C	174° C
60%	217° C	249.5° C	178.5° C
70%	244° C	259° C	184° C
80%	260° C	269° C	200° C
90%	276° C	282° C	248° C
P. d'ébul. final	289° C	301° C	285° C
Résidu en % en vol.	1.6	1.5	1.4
Perte à la dist. en % en vol.	0.1	0.1	0.1
Aromatiques en % en poids	40.0	14.2	69.0
P. sp./15° C exempt d'aromatiques.	0.805	0.804	0.812
P. sp./15° C part. sulfon.	0.876	0.880	0.890
Rendement en % en poids	—	62.6	37.4

L'extrait à 69% en poids d'A fut distillé et la fraction bouillant au dessous de 180° C fut recueillie. Cette fraction avait les propriétés suivantes:

P. sp./15 °C	0.859
P. d'ébul. initial	148° C
Dist. de 10% en vol.	155.5° C
20%	157° C
30%	160° C
40%	161.5° C
50%	163° C
60%	164° C
70%	165.5° C
80%	167.5° C
90%	170° C
P. d'ébul. final	184° C
Résidu en % en vol.	1.0
Perte à la dist. en % en vol.	0.1
Aromatiques en % en poids	87.6
P. sp./15° C exempt d'arom.	0.783
P. sp./15° C part. sulfon.	0.871

La quantité de distillat comprend 75.0% en vol. = 74.6% en poids de l'extrait (p. sp./15° C: 0.864) [1]).

De la manière indiquée on put donc porter la concentration des hydrocarbures aromatiques de 68.5% à 87.6%.

En modifiant les propriétés de l'huile à ajouter au premier extrait, en changeant la proportion de cette huile vis-à-vis du premier extrait et en faisant varier les conditions de la nouvelle extraction, il fut même possible de porter la concentration des hydrocarbures aromatiques jusqu'à 96%.

---

[1]) Nous avons encore soumis l'extrait en question à une distillation et recueilli la fraction passant au dessous de 205° C. Cette fraction s'élevait à 82% en vol. de l'extrait et contenait 78.2% en poids d'aromatiques, tandis que le poids spécifique/15° C exempt d'aromatiques était de 0.807 et le poids spécifique de la partie sulfonable 0.881.

IV. CONCLUSIONS ET RÉSUMÉ.

J'ai développé dans cette thèse les bases scientifiques sur lesquelles il faut admettre que repose le processus d'extraction des huiles minérales par l'SO_2 liquide.

En me basant sur des recherches et des considérations au sujet de la solubilité mutuelle des liquides qui s'y trouvent, dans des systèmes ternaires et quaternaires, j'ai tâché d'obtenir une vue plus claire dans le processus d'extraction en question et d'expliquer d'une manière scientifique les phénomènes qui s'y font jour.

Je crois avoir contribué de cette manière à approfondir les lois qui régissent ces solubilités et à saisir le fond de l'extraction sélective des huiles en général et en particulier de l'extraction par l'SO_2 liquide. J'espère que les résultats de mon travail faciliteront la résolution de problèmes intervenant dans de pareilles industries et pourront contribuer à accroître nos connaissances en cette matière.

Si mon travail pouvait inciter d'autres chercheurs à poursuivre la recherche scientifique dans cette voie, je pourrais m'estimer heureux.

Voici en résumé quelques résultats de mon travail.

I. Par des recherches et des considérations les bases physico-chimiques de l'extraction de mélanges d'hydrocarbures par l'SO_2 liquide furent développées.

II. Basé sur des considérations mathématiques, un nomogramme fut construit, à l'aide duquel, à partir des poids spécifiques de l'huile initiale, du produit raffiné et de l'extrait, le rendement de l'extraction peut être déterminé.

III. Une conception diagrammatique fut donnée pour l'extraction suivant le système continu du contre-courant comparée à l'extraction périodique (processus d'équilibre).

Le mode de représentation diagrammatique susdit fut designé du nom de „principe de la rotation de la ligne de coexistence".

IV. Il résulte des recherches décrites que dans beaucoup de cas il ne suffit pas de considérer l'huile minérale comme un mélange binaire d'hydrocarbures non aromatiques et hydrocarbures aromatiques pour expliquer nettement d'après la théorie des phases la conduite de l'huile vis-à-vis de l'SO_2 liquide. Il y a lieu de tenir compte encore d'un troisième composant au moins, à savoir les hydrocarbures naphténiques.

V. Par des recherches sur les systèmes hydrocarbures non aromatiques — hydrocarbures aromatiques — SO_2 liquide et hydrocarbures non aromatiques — hydrocarbures aromatiques — benzène—SO_2 liquide, le rôle fut étudié que joue l'addition d'un solvant auxiliaire à l'extraction d'huile minérale par l'SO_2 liquide, vue d'après les principes de la théorie des phases.

Il est résulté e.a. de ces recherches:

a) L'extraction par l'SO_2 + benzène fournit un produit raffiné avec une teneur en hydrocarbures aromatiques plus faible que par extraction à l'SO_2 pur.

b) L'addition de benzène lors de l'extraction par l'SO_2 liquide a pour effet de modifier l'équilibre entre la phase de l'extrait et celle du produit raffiné de manière que le rapport

$$\frac{\text{concentration des hydrocarbures aromatiques dans l'extrait}}{\text{concentration des hydrocarbures aromatiques dans le raffinat}}$$

augmente. Cette influence s'accentue fortement avec le pourcentage en benzène.

c) Lors de l'extraction des huiles minérales par l'SO_2 liquide et pur, le rapport

$$\frac{\text{concentration des hydr. aromatiques dans la couche de l'extrait}}{\text{concentration des hydr. aromatiques dans la couche du raffinat}}$$

est plus grand que 1, pour les teneurs plus élevées en hydrocarbures aromatiques du complexe, mais, pour les teneurs plus faibles du complexe en hydrocarbures aromatiques au contraire, le rapport susdit est plus petit que 1, et égal environ à $^1/_2$. L'élimination des dernières quantités d'hydrocarbures aromatiques n'a donc lieu que très lentement.

d) L'addition de benzène au complexe répond à un accroisse-

ment de la teneur en substances à caractère aromatique. Si le benzène se comportait vis-à-vis de l'SO_2 et des hydrocarbures non aromatiques exactement comme les hydrocarbures aromatiques de l'huile minérale, on serait en état, par addition de benzène, d'opérer toujours l'extraction dans le domaine où le rapport susdit est plus grand que 1.

Nous avons reconnu qu'il en est globalement ainsi, malgré le fait que la concordance entre le benzène et les hydrocarbures aromatiques de l'huile minérale n'est certes pas absolue. Cela n'entraîne toutefois que des écarts secondaires par rapport à la représentation susdite.

e) Il y a une distribution inégale d'hydrocarbures aromatiques de l'huile minérale et de benzène entre les deux phases liquides; la concentration du benzène dans la couche de l'extrait est plus grande que celle des hydrocarbures aromatiques de l'huile minérale.

f) Le fait fut constaté que, par suite des pentes des lignes de conjugaison (et des conséquences que cela entraîne pour l'extraction), il y a une certaine analogie entre: la différence entre l'extraction par l'SO_2 pur dans le système de l'équilibre et en contre-courant, d'une part, et la différence entre l'extraction par l'SO_2 pur et par l'SO_2 + benzène, toutes deux dans le système de l'équilibre, d'autre part.

VI. Des calculs furent effectués relatifs au rendement en produit raffiné lors de l'extraction par l'SO_2 liquide et par l'SO_2 liquide — C_6H_6 de mélanges d'hydrocarbures constituants d'huile de graissage. De pareils calculs ne peuvent être effectués que d'une manière plutôt longue et conduisent à des formules compliquées.

VII. Les résultats de recherches sur l'extraction par l'SO_2 liquide de fractions d'essence de pétrole, bouillant au dessous du point d'ébullition du benzène, furent décrits.

Il résulte de ces recherches que la repartition de ces fractions légères par rapport à l'SO_2 liquide à —10° C a lieu comme pour une substance simple, à savoir pour les fractions expérimentées dans le rapport $\frac{\text{couche de l'extrait}}{\text{couche raffinée}} = \frac{2}{3}$.

VIII. Des considérations diagrammatiques furent données relatives à la recherche du système: hydrocarbures naphténiques—hydrocarbures aliphatiques—hydrocarbures aromatiques—SO_2 liquide.

Une grande signification pour une séparation aisée des composants d'un système par l'SO_2 liquide fut attribuée à la grandeur de l'angle entre la ligne SO_2—huile de départ et la ligne de conjugaison correspondante.

IX. Il fut montré qu'il est possible de réaliser une séparation relativement avancée des hydrocarbures aliphatiques et des naphtènes par simple extraction à —10° C à l'aide de grandes quantités d'SO_2.

X. Un grand nombre de déterminations ont montré que les naphtènes et les hydrocarbures aliphatiques se comportent, vis-à-vis d'un grand excès d'SO_2 liquide, à peu près comme des composants uniques.

XI. Une température plus élevée n'a pas d'influence favorable sur la séparation des hydrocarbures aliphatiques et des naphtènes quoique les considérations théoriques développées ouvrîrent une chance pour cette possibilité.

XII. Une séparation plus complète des hydrocarbures aliphatiques et des naphtènes peut être réalisée par une extraction suffisamment avancée du raffinat (la partie aliphatique) et évaporation de l'extrait ainsi obtenu, pendant que l'on élimine continuellement le raffinat qui se sépare constamment lors de l'évaporation progressive de l'SO_2.

XIII. Les résultats furent décrits d'un procédé spécial pour enrichir jusqu'à des concentrations de 96% les hydrocarbures aromatiques dans l'extrait d'une essence p.e., consistant à soumettre l'extrait obtenu en premier lieu, à une nouvelle extraction, après y avoir mélangé un mélange d'hydrocarbures présentant un tout autre trajet d'ébullition. Le dernier mélange doit renfermer au moins assez d'hydrocarbures non-aromatiques, pour que son mélange avec l'extrait de l'essence, réalise un produit de départ nouveau convenant pour l'extraction par l'SO_2 liquide.

En traitant ce mélange par l'SO_2 liquide on pourra obtenir

alors un extrait qui ne différera pas beaucoup du premier en ce qui concerne la teneur en hydrocarbures aromatiques.

La grande différence entre les deux extraits réside alors dans le fait que l'extrait de la nouvelle extraction renferme les hydrocarbures aromatiques et non-aromatiques à points d'ébullition plus bas et plus élevés, dans une proportion qui peut être influencée par le choix de la composition du mélange de départ de la nouvelle extraction, donc des propriétés du mélange d'hydrocarbures ajouté au premier extrait et du rapport suivant lequel ce mélange d'hydrocarbures fut mélangé au premier extrait.

Par distillation on peut obtenir alors les hydrocarbures aromatiques et non-aromatiques constituants d'essence désirés, dans un rapport beaucoup plus avantageux que celui suivant lequel ils étaient présents dans l'extrait du premier traitement de l'essence par l'SO_2.

XIV. Le procédé susdit pourrait être envisagé comme une espèce de méthode duo-sol, que l'on pourrait décrire brièvement comme suit: il y a deux phases, à savoir l'SO_2 liquide et des hydrocarbures non-aromatiques lourds (c. à d. bouillant à température élevée), entre lesquelles s'établit le partage d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques (à coefficient de partage élevée) et d'hydrocarbures non-aromatiques légers (c. à d. bouillant à basse température), à coefficient de partage bas.

V. BIBLIOGRAPHIE.

1. L. Edeleanu et G. Gane, Report of the 3rd International Petroleum Congress, 1907, Vol. 2, 665.

2. L. Edeleanu, D. G. Many, Gr. Pfeiffer et G. Gane, „Study about Lamp Oils Obtained from Different Roumanian Crude Oils", Bucarest, Instit. de Arte Grafice Carol Göbl, 1910.

3. C. Engler et L. Ubbelohde, „Das Edeleanu-Verfahren zur Raffination von Petroleum mit SO_2", *Z. ang. Chem.*, 1913, *26*, 177.

4. J. Jodeck, „Das Edeleanu-Verfahren zur Verarbeitung von Erdölprodukten und anderen Mineralölen", *Z. ges. Kälteind.*, 1923, *30*, 161.

5. L. Edeleanu, „Über Trennung der Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds", *Petroleum Z.*, 1913—14, *9*, 862.

6. L. Edeleanu, „Refining Petroleum by Liquefied Sulphur Dioxyde", Trans. Amer. Instit. Min. Metallurg. Engr., 1914, *93*, 2313.

7. Rittmann et Moore, *Met. & Chem. Eng.*, 1915, *13*, 713.

8. S. E. Browery, *Petrol. Rev.*, 1917, *36*, 251, 385, 401.

9. R. J. Moore, J. C. Morrel et G. Egloff, „The Solubility of Paraffins, Aromatics, Naphthenes and Olefins in Liquid Sulphur Dioxide", *Chem. & Met. Eng.*, 1918, *18*, 396.

10. J. Tauss, „Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe", *Z. ang. Chem.*, 1919, *32*, 175.

11. C. Harries, „Die Verwendung der Braunkohlen-Tieftemperaturteere". Sitzungsbericht des Vereins zur Förderung des Gewerbefleisses, Febr., 1920, 33 (Edition Leonhard Simion, Succ., Berlin).

12. E. Zerner, H. Weiss, H. Opalski, „Über die gegenseitige Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen, Fetten und flüssiger schwefliger Säure", *Z. ang. Chem.*, 1922, *35*, 253.

13. F. Fontein, „Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffen mit flüssigem Schwefeldioxyd", *Z. ang. Chem.*, 1923, *36*, 4.

14. L. Edeleanu, „Die Raffination des Erdöls mit verflüssigter schwefliger Säure", *Z. ang. Chem.*, 1923, *36*, 573.

15. L. Edeleanu, „Procedeul de Raffinare cu Bioxid de Sulf Lichid", Academia Românâ, 1923.

16. L. Edeleanu, „Die Raffination des Erdöls mit verflüssigter schwefliger Säure", Conférence faite à l'assemblée du „Verein deutscher Chemiker", Iéna, Sept. 1923.

17. W. Hess, „Über einen Laboratoriumsapparat für die Behandlung von Mineralölen und dergl. mit flüssigem Schwefeldioxyd", *Z. ang. Chem.*, 1924, *37*, 545.

18. A. Lazar, „Gewinnung hochwertiger Mineralölraffinate mit Hilfe der flüssigen schwefligen Säure", *Erdöl u. Teer*, 1925, no. 26, 9.

19. L. Edeleanu, „New method of Refining Petroleum by Liquid SO_2", *Mon. du Pétrole Roumain*, 1925, *25*, 2071.

20. H. I. Waterman et I. N. I. Perquin, „The Importance of the Edeleanu Process", *J. Inst. Petr. Techn.*, 1925, *11*, 560.

21. L. Edeleanu, „Liquid Sulphur Dioxide Treating Process Useful for many Products", *Nat. Petr. News*, 1926, *18*, no. 8.

22. A. Lazar, „Edeleanu Process as Substitute for Chemical Process in Oil Refining", *Petr. World*, 1926, *11*, no. 4, 42.

23. R. Plank, „Die Raffination des Petroleums nach dem Edeleanu-Verfahren", *Z. Verein Deutscher Ingenieure*, 1928, *72*, 1613.

24. B. Neumann, „Das Edeleanu-Raffinationsverfahren im Grossbetrieb", *Chem. Fabrik*, 1928, *1*, 641.

25. F. Ullmann, „Enzyklopädie der technischen Chemie" (Urban u. Schwarzenberg, Berlin), 1929, Vol. IV, 569.

26. R. L. Brandt, „Liquid Sulphur Dioxide in Refining", *Oil and Gas J.*, 1929, *27*, no. 42, 119.

27. Mc. Kittrick, „Sulphur Compounds in Pressure-Cracked Naphtha and Cracked Naphtha Sludge", *Ind. Eng. Chem.*, 1929, *21*, 595.

28. N. Danaila, V. Stoenescu et S. Dinescu, „Über den Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffe, insbesondere der ungesättigten (Olefine) und aromatischen auf die Leuchtkraft der Lampenöle", *Petroleum Z.* 1930, *26*, 47.

29. J. Rosenberg, „Darstellung des Edeleanu-Verfahrens", *Petroleum Z.*, 1930, *26*, 137.

30. W. Hess, „Bemerkungen zu dem Aufsatz von Danaila, Stoenescu und Dinescu", *Petroleum Z.*, 1930, *26*, 350.

31. R. L. Brandt, „The Edeleanu Process for Refining Petroleum", *Ind. Eng. Chem.*, 1930, *22*, 218.

32. G. Cattaneo, „Technology and Economics of the Edeleanu Process for the Refining of Mineral Oils", *J. Inst. Petr. Techn.*, 1930, *16*, 581.

33. L. Edeleanu et W. Grote, „Klopffeste Brennstoffe", *Brennstoff-Chem.*, 1930, *11*, 212.

34. F. Frank, „Bedeutung des Edeleanu-Raffinations-Verfahrens für Transformatoren-, Schalter- und Turbinenöl", *Erdöl und Teer*, 1930, *6*, 357, 375, 392.

35. C. O. Willson, „Operating Largest Kerosene Plant", *Oil and Gas J.*, 1930, *29*, no. 32, 38.

36. C. M. Hoag, „Union Oil Co. Installs Edeleanu Treating Plant" *Nat. Petr. News*, 1930, *22*, no. 52, 55.

37. A. L. Foster, „Action of SO_2 on Mineral Oils", *Nat. Petr. News*, 1931, *23*, no. 7, 63; no. 8, 60; no. 9, 73.

38. A. S. Wlikowsky et J. W. Posnjak, „Die Anwendung der Edeleanu-Methode zur Reinigung von Schmieröl-Destillaten aus schwerem Rohöl", *Neftjanoje Chosjaistwo* (*Moscou*), 1931, *12*, 474.

39. W. Grote, „Herstellung klopffester Benzine nach dem Edeleanu-Verfahren", *Von den Kohlen und den Mineralölen*, 1931, *6*, 197.

40. I. M. Evans, „Relative Quality of Lubricants shown by Navy Bearing Test", *Nat. Petr. News*, 1931, *23*, no. 23, 47.

41. L. C. Beard, Jr., „Pressure Still Tar May be Processed to make Products of High Quality", *Oil and Gas J.*, 1932, *30*, no. 46, 56.

42. N. Danaila et Venera Zavergin-Stoenescu, „Über den Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffe, insbesondere der ungesättigten (Olefine) und aromatischen auf die Leuchtkraft der Lampenöle," *Petroleum-Z.*, 1932, *28*, no. 17, 1.

43. C. Creangă, „Beitrag zur Frage der Bereitung von Transformatorölen aus rumänischen Rohölen", *Petroleum Z.*, 1932, *28*, no. 23, 1.

44. W. Grote et E. Hundsdörffer, „Raffination von Leuchtöl (Kerosen)", réponse aux mémoires de Danaila, *Petroleum Z.*, 1932, *28*, no. 28, 9.

45. L. Edeleanu, „The Refining Process with Liquid Sulphur Dioxide", *J. Inst. Petr. Techn.*, 1932, *18*, 900.

46. O. P. Cottrell, „Recent Developments in the Edeleanu-Process", mémoire présenté à la treizième réunion annuelle du „American Petroleum Institute", à Houston, Tex., le 17 novembre 1932.

47. W. Grote, „Neuere Verfahren zur Extraktion von Ölen mit selektiven Lösungsmitteln", *Öl und Kohle*, 1933, *1*, 173.

48. W. Grote, H. Krekeler et H. Ramser, „Recent Developments in the Edeleanu Process", Proceedings of the World Petroleum Congress, Londres, 1933, *2*, 359.

49. E. H. J. Rosenberg, „The History of Selective Solvents", Conférence faite au „World Petroleum Congress" à Londres, 19—25 juillet, 1933.

50. H. Ramser et H. Krekeler, „Über den Zusammenhang zwischen Raffinationsgrad und motorischer Eignung von Autoölen", *Z. ang. Chem.* 1934, *47*, 765.

51. Gulf Publishing Company, „Solvent Refining Lubricating Oils at Associated Oil Company's Avon Refinery", *Refiner and Natural Gasoline Manufacturer*, 1935, no. 7, 348.

52. D. Holde, „Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette", 6ième Edition, page 112.

53. G. Cattaneo, „Technik und Oekonomie des Edeleanu-Verfahrens zur Raffination von Mineralölen", *Zeitschr. Kälte*, 1928, *35*, 173.

54. G. Cattaneo, „Technik und Oekonomie des Edeleanu-Verfahrens zur Raffination von Mineralölen", *Petroleum*, 1928, *36*, 1634.

55. A. J. Stepanoff, „Grundlagen der Lampentheorie", traduction allemande par S. Aisinman (Editeur: Ferdinand Enke, Stuttgart), 1906.

56. Ferris, Birkhimer et Henderson, *Ind. and Eng. Chem.*, 1931, *23*, 753.

57. L. Edeleanu, „Le procédé de Raffinage au Bioxyde de Soufre Liquide", *Moniteur du Pétrole Roumain*, 1933, *1*, 3.

58. W. J. D. van Dijck, „Selectieve Extractie van Vloeistoffen", *Chemisch Weekblad*, 1936, no. 6, 94.

59. Bakhuys-Roozeboom, „Die heterogenen Gleichgewichte".

60. G. Tammann, „Heterogene Gleichgewichte", 1924.

61. J. Meyer, „Die Phasentheorie und ihre Anwendung", 1905.

62. A. Findlay, „The Phase Rule and its Applications", 6ième Edition, Longmans, Green & Co., Editeurs à Londres.

63. N. Schoorl, „Graphische Analyse der Koolwaterstoffen", *Chemisch Weekblad*, 1936, no. 5, 76.

64. N. Schoorl, „Organische Analyse", Vol. II, 1937, Centen, Amsterdam.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ:

L'EXTRACTION DES HYDROCARBURES PURS DU PÉTROLE ET LEUR UTILISATION COMME MATIÈRE PREMIÈRE DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Vu et approuvé
Strasbourg, le 13 mai 1937
Le Doyen de la Faculté des Sciences
A. DANJON.

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 19 mai 1937
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université
J. DRESCH.